

Radionuclídeos antropogénicos (^{137}Cs) em sistemas lagunares e estuarinos de Portugal: implicações ambientais

Joel Costa Esteves

Candidato ao título de Mestre em Ciências e Tecnologia do Ambiente,
Área de Especialização em Tecnologias de Remediação Ambiental

2013

Radionuclidos antropogénicos (¹³⁷Cs) em sistemas lagunares e estuarinos de Portugal: implicações ambientais

Joel Costa Esteves

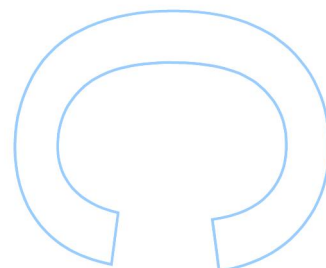
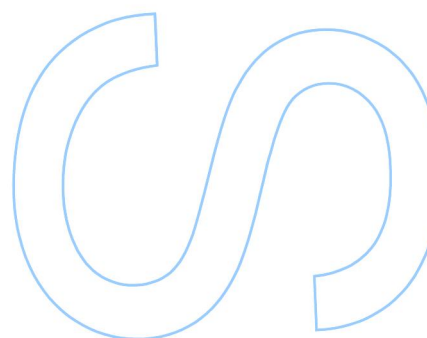
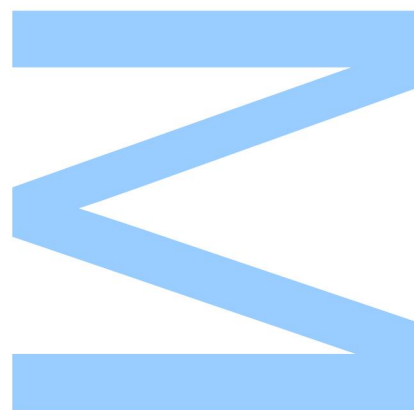
Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente
Área de Especialização em Tecnologias de Remediação
Ambiental
2012/2013

Orientador (FCUP)

Prof. Iuliu Bobos Radu
Professor Associado com Agregação
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

Orientador Externo (IST/CTN)

Doutora Maria José Bação Madruga
Investigadora Principal
Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
Campus Tecnológico e Nuclear



Agradecimentos

Várias pessoas à minha volta prestaram o seu contributo na realização deste trabalho, às quais gostaria de manifestar todo o meu agradecimento.

Ao meu Professor e Orientador Principal, Iuliu Bobos, pelo ambiente de trabalho criado, pelo sentido lutador e apoio constante, por toda a disponibilidade e oportunidades criadas.

À minha Coorientadora do Instituto Superior Técnico, Campus Tecnológico e Nuclear (IST/CTN), Investigadora Principal Doutora Maria José Bação Madruga, pela forma como me recebeu, pelo forte apoio prestado durante a minha estadia no IST/CTN e por toda a disponibilidade. Gostaria ainda de agradecer ao Doutor Mário Capucho dos Reis, também pelo seu apoio, disponibilidade e pelo ambiente de trabalho criado no IST/CTN, à Doutora Lúcia Silva, Doutora Marta Santos e à Mestre Eva Andrade, também pelo apoio, carinho e disponibilidade demonstrados.

À minha família, pelo apoio e carinho incondicional e por tornarem todos os meus objectivos possíveis.

A todos os meus amigos e colegas de curso, por toda a amizade e também pelo seu apoio.

Resumo

O ^{137}Cs é um dos mais importantes radionuclídeos de origem antropogénica. O presente estudo teve como principal objetivo a avaliação da atividade de ^{137}Cs em sistemas lagunares e estuarinos do norte e centro de Portugal.

Foram recolhidas amostras de solos de zonas estuarinas e lagunares dos Rios Lima, Cávado e Mondego, da Ria de Aveiro e da Lagoa de Óbidos.

As amostras foram submetidas às análises granulométricas e mineralógicas. As frações $< 50 \mu\text{m}$ (diâmetro esférico equivalente – d.e.e.) foram selecionadas para a análise de DRX, tendo os resultados revelado a presença de minerais argilosos, que estão estreitamente relacionados com a adsorção do ^{137}Cs . Os minerais argilosos identificados são a caulinite e a illite (\pm vermiculite).

De forma a avaliar-se a atividade em ^{137}Cs nas amostras recolhidas, procedeu-se à análise por espectrometria de radiação γ . Os resultados apresentam uma variação substancial de atividade em ^{137}Cs . No estuário do Rio Lima a atividade em ^{137}Cs varia entre 1,53 e 6,59 Bq.kg^{-1} . O valor mais elevado de atividade em ^{137}Cs , de 10,05 Bq.kg^{-1} , é assinalado no estuário do Rio Cávado. Na Ria de Aveiro os resultados obtidos apresentam um valor máximo de atividade em ^{137}Cs de 5,75 Bq.kg^{-1} . Ainda na Ria de Aveiro foram analisadas duas amostras de sal, no entanto não foi detetada qualquer atividade em ^{137}Cs . No estuário do Rio Mondego, os valores de atividade em ^{137}Cs obtidos situam-se entre 1,35 e 1,40 Bq.kg^{-1} . As amostras recolhidas na Lagoa de Óbidos apresentam um valor máximo de atividade em ^{137}Cs de 9,20 Bq.kg^{-1} .

Neste estudo foi ainda feita uma abordagem sobre alguns aspetos relacionados com mecanismos de transporte e fixação do ^{137}Cs , com as suas implicações ambientais e capacidade de transferência para os organismos vivos e, também, uma análise comparativa com outros trabalhos desenvolvidos em Portugal.

Palavras-chave: ^{137}Cs , difração de raios X, espectrometria gama, zonas lagunares e estuarinas, minerais argilosos, implicações ambientais.

Abstract

The ^{137}Cs is one of the most important anthropogenic radionuclides. The aim of this study is to evaluate the activity of ^{137}Cs in lagoons and estuaries from the north and centre of Portugal.

Soil samples were collected from estuaries and lagoons, namely: the Rivers Lima, Cávado and Mondego, the Ria de Aveiro and Óbidos Lagoon.

Samples were subjected to granulometrical and mineralogical analysis. The $< 50\ \mu\text{m}$ fractions (equivalent spherical diameter) were selected for the X-ray diffraction analysis. The clay minerals identified are kaolinite and illite (\pm vermiculite). The results revealed the presence of clay minerals, which are closely related to the adsorption of ^{137}Cs .

The ^{137}Cs activity in the samples collected was measured by γ -spectrometry. The results obtained show substantial variation in terms of the ^{137}Cs activity. The ^{137}Cs activity in the estuary of the River Lima varies between 1.53 and 6.59 Bq.kg^{-1} . The highest activity of ^{137}Cs of all the samples collected was marked in the estuary of the River Cávado and it is about 10.05 Bq.kg^{-1} . The highest ^{137}Cs activity measured in Ria de Aveiro samples is about 5.75 Bq.kg^{-1} . Two salt samples from Ria de Aveiro were also analysed, where no ^{137}Cs activity was detected. The ^{137}Cs values measured in the estuary of the River Mondego ranges from 1.35 and 1.40 Bq.kg^{-1} . The ^{137}Cs activity measured on the samples collected from the Óbidos Lagoon has a maximum value of 9.20 Bq.kg^{-1} .

The transport and fixation mechanisms of ^{137}Cs , its environmental impacts and the transfer of ^{137}Cs to living organisms are also discussed in this work. This work also contains a comparative analysis with other studies carried out in Portugal.

Keywords: ^{137}Cs , X-ray diffraction, gamma ray spectrometry, lagoon and estuarine areas, clay minerals, environmental implications.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Índice de Tabelas	V
Índice de Figuras	VI
Lista de Abreviaturas	VII
Glossário	VIII
Organização do trabalho	XI
Objectivos	XII
I. Introdução	1
II. Breve caracterização dos radionuclídeos antropogénicos	3
2.1. Caracterização dos radionuclídeos antropogénicos: tipos, produção e efeitos	3
2.2. Radiocésio e a sua ocorrência no ambiente	6
III. Materiais e Métodos	10
3.1. Amostragem e localização das amostras	10
3.2. Preparação das amostras no laboratório	11
3.2.1. Caracterização granulométrica das amostras	11
3.2.2. Seleção das amostras	13
3.3. Análise mineralógica por difração de raios X (DRX).....	13
3.4. Análise de radionuclídeos por espectrometria gama	15
IV. Resultados e Discussão	22
4.1. Caracterização mineralógica das amostras seleccionadas	22
4.2. Determinação de ^{137}Cs por espectrometria gama	25
4.3. Dispersão de ^{137}Cs ao longo das zonas costeiras	28
4.4. Mecanismos de transporte e fixação do ^{137}Cs	29
4.4.1. Transporte do ^{137}Cs	29
4.4.2. Fixação do ^{137}Cs em minerais argilosos e na matéria orgânica	31
4.5. Implicações Ambientais	35
4.6. Estudo comparativo com trabalhos desenvolvidos em Portugal	37
V. Conclusões	41
VI. Referências bibliográficas	42

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades radioativas dos principais isótopos radioativos do Cs e um radionuclido associado (Peterson <i>et al.</i> , 2007).....	7
Tabela 2 - Valores de atividade de concentração em ^{137}Cs em amostras de sedimentos e sal (frações < 63 μm), recolhidas em sistemas lagunares e estuarinos ao longo da costa norte e centro de Portugal.	26
Tabela 3 – Principais concentrações em ^{137}Cs obtidas por Bobos e Rocha (2006), em sedimentos da zona lagunar da Ria de Aveiro (Portugal).	27
Tabela 4 - Atividade em ^{137}Cs obtida por Duarte <i>et al.</i> (2013) em solos do nordeste de Portugal.....	27
Tabela 5 - Atividade específica em ^{137}Cs detetada em estudos de datação de sedimentos intermarés presentes na Ria de Aveiro (Portugal) (Daza <i>et al.</i> , 1998).	27

Índice de Figuras

Figura 1 - Localização dos estuários dos Rios Lima e Cávado e respetivos locais de amostragem.	10
Figura 2 - Localização da zona lagunar da Ria de Aveiro e do estuário do Rio Mondego e respetivos locais de amostragem.	10
Figura 3 - Localização da zona lagunar da Lagoa de Óbidos e respetivos locais de amostragem.	11
Figura 4 - DRX ao longo dos planos reticulares de um cristal (Cullity, 1967). d = equidistância entre os planos atômicos da mesma natureza, pertencentes a uma mesma família de planos com índices de Miller do tipo (hkl) . θ = ângulo de difração ou de Bragg.	14
Figura 5 - Mecanismo de produção de pares eletrão-positrão (Gilmore & Hemingway, 1995).	17
Figura 6 - Esquema típico da cadeia de medida de espectrometria gama (Canberra, 2010).	19
Figura 7 - Exemplo de espectro de análise por espectrometria gama.	20
Figura 8 - Espectros de DRX das frações granulométricas < 50 (63) μm	24
Figura 9 - Espectros de DRX das frações $< 2 \mu\text{m}$ extraídas por sedimentação (a: Ria de Aveiro; b: estuário do Rio Lima).	25
Figura 10 - Distribuição do ^{137}Cs nas zonas lagunares e estuarinas do norte e centro do litoral de Portugal.	28
Figura 11 - Transporte do ^{137}Cs após o acidente de Chernobyl (Ucrânia) (1986) (UNSCEAR, 2012).	30
Figura 12 - Deposição do ^{137}Cs na Europa, após o acidente da central nuclear de Chernobyl (Ucrânia) (1986) (concentração de ^{137}Cs em kBq/m^2) (UNSCEAR, 2012).	30
Figura 13 - Distribuição da deposição do ^{137}Cs à escala mundial (concentração de ^{137}Cs em kBq/m^2) (Strode <i>et al.</i> , 2012).	31
Figura 14 - Representação pormenorizada dos HAS, FES e RES nos minerais filossilicatos, resultante do produto de alteração parcial no interior do mineral. Localização dos iões K^+ , NH_4^+ e dos iões hidratados Ca^{2+} (De Preter <i>et al.</i> , 1991).	32

Lista de Abreviaturas

- **AMD:** Atividade Mínima Detetável.
- **ANFO:** Ammonium Nitrate/Fuel Oil.
- **ASTM:** American Society for Testing and Materials.
- **BEGe:** Broad Energy Germanium.
- **CEC:** Cation Exchange Capacity (capacidade de troca catiónica).
- **CTN:** Campus Tecnológico e Nuclear.
- **d.e.e.:** Diâmetro Esférico Equivalente.
- **DRX:** Difração de Raios X.
- **E.U.A.:** Estados Unidos da América.
- **FCUP:** Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- **FES:** Frayed Edge Sites (pontos específicos de adsorção).
- **HAS:** High Affinity Sites (pontos de elevada afinidade).
- **HPGe:** High Purity Germanium.
- **LEG:** Laboratório de Espectrometria Gama.
- **IAEA:** International Atomic Energy Agency.
- **IST:** Instituto Superior Técnico.
- **RES:** Regular Exchange Sites.
- **RX:** Raios X.
- **UPSR:** Unidade de Proteção e Segurança Radiológica.
- **TNT:** Trinitrotolueno.
- **WESS:** Water Equivalent Solid Standard.

Glossário

- **Adsorção:** Adesão de moléculas de um fluido (adsorvido) a uma superfície sólida (adsorvente).
- **Atividade:** Taxa de decaimento de um conjunto de átomos radioativos (unidade Bq).
- **Atividade aparente (A_p):** Atividade detetada que não contempla os fatores de correção.
- **Atividade efetiva (A):** Atividade detetada que contempla os fatores de correção.
- **Atividade mínima detetada:** Atividade mínima de uma amostra que pode ser detetada com um determinado grau de confiança. É a atividade equivalente ao limite de deteção. Não é a atividade mínima passível de ser medida.
- **Becquerel:** O Becquerel (símbolo Bq) é a unidade utilizada no sistema internacional (SI) para a medição da radioatividade. Um Bq é definido como a atividade de uma quantidade de radionuclido na qual o número médio de transições nucleares espontâneas (desintegrações) por segundo é igual a 1 (equivalente a s^{-1}).
- **Coefficiente de absorção da massa:** Coeficiente de absorção dividido pela densidade do material.
- **Coefficiente de atenuação da massa:** Coeficiente de atenuação dividido pela densidade do material.
- **Coefficiente de atenuação:** Proporção de intensidade de raios gama perdida a partir de um feixe, pela passagem através de um absorvente médio. Tem em conta a dispersão do feixe e é diferente do coeficiente de absorção.
- **Curie (Ci):** Unidade de radioatividade ($1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ Bq) obsoleta.
- **Dcaimento radioativo:** Desintegração (transformação) do núcleo de um átomo instável, por emissão espontânea de partículas e/ou radiação electromagnética.
- **Diâmetro esférico equivalente:** Diâmetro de uma esfera que circunscreve uma partícula argilosa e resulta do facto das partículas ou agregados dos minerais argilosos possuírem forma anisométrica.
- **Difração de raios X:** Técnica utilizada para a determinação da estrutura atómica e molecular de um cristal.
- **Dispersão de Compton:** Dispersão inelástica de um fotão por uma partícula carregada livre, geralmente um electrão. Resulta na diminuição da energia do fotão.
- **Electrão:** Partícula subatómica que circula à volta do núcleo atómico de carga negativa, representada por e^- .

- **Elétron volt (eV):** Unidade convencional da energia de radiação na região dos raios X e raios gama. É a energia adquirida por um elétron que passa através de uma diferença de potencial de um volt.
- **Espectrometria gama:** Estudo quantitativo dos espectros de energia de fontes de raios gama.
- **Fissão nuclear:** Processo de decaimento que envolve a separação de um átomo em duas partes.
- **Fóton:** Quantum da radiação electromagnética.
- **Geometria do detector:** Descrição do arranjo geométrico do detetor e da amostra (distância, tamanhos do detetor e da amostra), que é por vezes expresso como um ângulo sólido. Influencia a eficiência de contagem.
- **GESPECOR GERmanium Spectrum Correction:** Software baseado na simulação de Monte Carlo para o cálculo da eficiência, efeitos de matriz e efeitos de coincidência em espectrometria de radiação gama.
- **Granulometria:** Processo que visa definir, para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, a percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra de solo em análise.
- **Halite:** É a forma mineral do cloreto de sódio (NaCl). É geralmente incolor ou branco, podendo apresentar outras cores, dependendo do tipo e quantidade de impurezas. É comum ocorrer com outros depósitos minerais de evaporite, tais como sulfatos, halogenetos e boratos.
- **HPGe High Purity Germanium:** Material constituinte de detetores de radiação gama de elevada resolução.
- **Ionização:** Processo através do qual uma partícula elétrica neutra adquire carga positiva ou negativa.
- **Isótopos:** Nuclídeos que têm o mesmo número atómico, mas diferente número de massa.
- **Limite de deteção (do inglês “Limit of detection – L_d):** Quantidade mínima de material que é detetado com certeza razoável.
- **Neutrão:** Partícula subatómica eletricamente neutra. É um dos componentes do núcleo atómico.
- **Núcleão:** Um próton ou um neutrão, como constituinte do núcleo.
- **Núcleo:** Parte central de um átomo, constituída por nucleões e rodeada por eletrões extra-nucleares.
- **Nuclídeo:** Espécie individual de um átomo caracterizada pelo seu número de massa e número atómico. Pode ser estável ou radiativa.

- **Número atómico (Z):** Número de prótons no núcleo de um átomo.
- **Número de massa (A):** Número de prótons mais neutrões no núcleo de um átomo.
- **Número de neutrões (N):** Número de neutrões no interior do núcleo de um nuclido.
- **Partícula alfa (α):** Partícula emitida por um núcleo instável durante o processo de decaimento α . A partícula alfa é um átomo de Hélio (${}^4_2\text{He}^{2+}$).
- **Partícula beta (β):** Elétron de alta energia ou positrão emitido pelo núcleo atómico no processo de decaimento β . A sua forma pode ser β^- ou β^+ .
- **Período de semi-vida/semidesintegração:** Tempo necessário para que a atividade de uma substância radioativa decaia para metade do seu valor inicial.
- **Pico:** Zona estreita de um espectro de radiação gama que pode ser identificada com raios gama específicos emitidos pela fonte.
- **Positrão:** Partícula subatômica de carga +1. Antipartícula do elétron.
- **Produção de pares:** Processo através do qual um fóton é convertido num par elétron-positrão.
- **Protão:** Partícula subatômica que faz parte do núcleo e de carga positiva.
- **Radiação eletromagnética:** Onda de energia elétrica e magnética que se propaga através de vácuo à velocidade da luz (luz visível, ondas rádio e radiação gama).
- **Radiação gama (γ):** Radiação eletromagnética resultante da desexcitação do núcleo atómico.
- **Radioisótopos:** Isótopos radiativos.
- **Radionuclido:** Nuclido radioativo.
- **Radionuclidos antropogénicos:** Radionuclidos introduzidos na natureza pelo homem.
- **Semicondutor:** Material com uma banda estrutural eletrónica que confere condutividade limitada.
- **Sistema estuarino:** Ambiente aquático de transição entre um rio e o mar.
- **Sistema lagunar:** Depressão formada por água salobra ou salgada, localizada na zona litoral, comunicando com o mar através de diversos canais, constituindo uma espécie de lago.
- **Taxa de desintegração:** Taxa de decaimento de um nuclido numa fonte radioativa.

Organização do trabalho

O presente trabalho encontra-se organizado em seis capítulos. O primeiro capítulo é relativo à introdução, o segundo contém uma caracterização dos radionuclídeos antropogénicos, o terceiro corresponde à descrição dos materiais e métodos usados na realização deste trabalho, o quarto capítulo apresenta os resultados e a discussão dos mesmos. No quinto capítulo constam as conclusões e considerações finais do trabalho e, por último, no sexto capítulo são apresentadas todas as referências bibliográficas.

Objectivos

- Avaliação da atividade em ^{137}Cs em zonas lagunares e estuarinas do norte e centro do litoral de Portugal;
- Implicações ambientais do ^{137}Cs ;
- Análise comparativa dos resultados obtidos com outros trabalhos desenvolvidos em Portugal.

I. Introdução

Os testes nucleares começaram em meados dos anos 1940 com o primeiro rendimento megaton (*Ier Nota Explicativa*) significativo em 1952 (Carter & Moghissi, 1977), tendo originado uma dispersão significativa de ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30$ anos) na atmosfera, no início de 1950, seguida por uma abundância máxima entre 1962 e 1964 (pico 1963) e a uma redução significativa no início de 1980. Posteriormente, devido ao acidente da central nuclear de Chernobyl em 1986 deu-se uma nova dispersão de ^{137}Cs na atmosfera e consequente deposição no ambiente.

A utilização do ^{137}Cs como traçador demonstrou ser uma ferramenta útil para avaliar a taxa de sedimentação em sistemas estuarinos e lagunares (Olsen *et al.*, 1981; Ravichandran *et al.*, 1995; Simpson *et al.*, 1996), e também, a taxa de sedimentação de partículas argilosas (taxa de acreção) em zonas húmidas (Hatton *et al.*, 1983; Sharma *et al.*, 1987; Lynch *et al.*, 1989; Milan *et al.*, 1995).

O ^{137}Cs é utilizado como marcador radioativo, sendo o pico de atividade máxima no subsolo usado na medição das taxas de sedimentação. A resolução deste pico pode ser alterada através da dinâmica dos processos físicos e biológicos que atua no tempo e no espaço. Por exemplo, as atividades da macrofauna plânctónica podem afetar o movimento vertical de ^{137}Cs em sedimentos (Robbins *et al.*, 1979). Assim, os melhores locais para a utilização do ^{137}Cs como marcador, são os locais de sedimentação elevada, com deposição rápida e de menor perturbação da profundidade do pico. No entanto, outros trabalhos mostraram que existem problemas adicionais associados com a mobilização e difusão do ^{137}Cs (Jaakkola *et al.*, 1983), ocorrendo a maior desorção nas regiões de maior salinidade dos estuários (Olsen *et al.*, 1981).

Desde a ocorrência do acidente da central nuclear de Chernobyl (Ucrânia) em 1986, tem sido dada uma especial atenção ao estudo dos radionuclídeos de origem antropogénica em toda a Europa. Por exemplo, o sistema biótico da Suécia foi o mais afetado com a contaminação em isótopos de Cs (250 – 1000 Bq), apresentando valores aproximadamente 25 vezes superiores aos da atividade normal. Por isso, vários grupos de investigadores dos países europeus estudaram a dispersão do radiocésio (^{137}Cs) em solos. Estudos sobre a interação entre os minerais argilosos e radionuclídeos antropogénicos, nomeadamente radiocésio (^{137}Cs), foram também abordados em Portugal.

Nota Explicativa: O equivalente em TNT (trinitrotolueno) é um método de quantificação da energia libertada em explosões. A tonelada (ton) de TNT é uma unidade de energia igual a 4,184 gigajoules,

aproximadamente a quantidade de energia libertada pela detonação de uma tonelada de TNT. A megatonelada (ou megaton) de TNT é uma unidade de energia equivalente a 4,184 petajoules.

A quilotonelada e a megatonelada de TNT têm sido tradicionalmente usadas para classificar a libertação de energia, e portanto o poder destrutivo, de armas nucleares. Esta unidade consta em vários tratados sobre o controlo de armas nucleares, e dá uma ideia da sua capacidade de destruição em comparação com os explosivos convencionais, como o TNT.

Uma grama de TNT liberta 980-1100 calorias ao explodir. Para definir uma tonelada de TNT, este valor foi arbitrariamente padronizado ao definir-se que 1000 calorias termoquímicas = 1 grama de TNT = 4184 J.

II. Breve caracterização dos radionuclídeos antropogénicos

2.1. Caracterização dos radionuclídeos antropogénicos: tipos, produção e efeitos

Até há relativamente pouco tempo, o ambiente era tido como capaz de responder a todas as necessidades do ser humano, em termos de fornecimento de recursos e como reservatório aparentemente ilimitado para deposição dos resíduos provenientes das atividades antropogénicas. No entanto, é cada vez mais evidente que esta capacidade do ambiente natural reter os resíduos e contaminantes provenientes da atividade humana é limitada. Parte destes resíduos e contaminantes são de ocorrência natural, mas estão a ser produzidos em quantidades extremamente elevadas, como resultado de atividades antropogénicas, sobrecarregando os sistemas biogeoquímicos, afetando a sua situação normal. Existem ainda substâncias que são produzidas em pequenas quantidades, mas que, mesmo assim, são potencialmente prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana. É precisamente nesta última categoria que se inserem os radionuclídeos (Shaw, 2007).

A radioatividade é um fenómeno que faz parte da dinâmica natural do planeta Terra, sendo que desde sempre esteve sujeito à radiação cósmica e, da sua constituição natural, sempre fizeram parte elementos radioativos (Reis, 2007). No entanto a presença de radionuclídeos no ambiente pode ter origem natural ou artificial, sendo as principais fontes: a libertação para a atmosfera de radionuclídeos provenientes da constituição natural de solos e rochas (^{222}Rn – radão e ^{220}Rn – torão, resultantes da desintegração radioativa do ^{226}Ra e do ^{224}Ra – pertencentes às séries radioativas do urânio e do tório, respetivamente); as interações entre a radiação cósmica e os gases atmosféricos (C, O e N); a radioatividade natural tecnologicamente aumentada, onde o uso de radionuclídeos naturais, conduz à sua dispersão e concentração no ambiente; e os radionuclídeos produzidos artificialmente, através de atividades antropogénicas. A presença de radionuclídeos no ambiente pode representar um grande perigo, uma vez que estes compostos são tóxicos para os seres vivos, quando presentes a concentrações elevadas. A sua circulação e permanência são em grande parte influenciadas pelas suas propriedades físico-químicas. No que diz respeito aos radionuclídeos de origem terrestre, sabe-se que as rochas e solos possuem na sua constituição minerais radioativos, contribuindo de forma significativa para a radioatividade

atmosférica, através da emissão de gases radioativos, como o ^{222}Rn e o ^{220}Rn . De notar que o período de semidesintegração influencia a probabilidade dos radionuclídeos se difundirem através dos solos, até à atmosfera. No caso do ^{210}Pb , uma vez que possui um longo período de semidesintegração (22,3 anos), observa-se uma grande capacidade de permanecer em ambiente atmosférico por um período de tempo suficiente para sofrer os mesmos processos a que estão sujeitas as partículas de aerossol a que se encontra associado. Por outro lado, no que se relaciona com os radionuclídeos de origem cósmica, estes são formados quando os raios cósmicos colidem com os átomos presentes na atmosfera, gerando uma reação sucessiva em que se dá a produção de neutrões e prótons. Estes interagem de seguida com os núcleos leves dos elementos gasosos presentes na atmosfera, dando origem a alguns isótopos radioativos, sendo que os que apresentam taxas de produção mais elevadas são: ^3H , ^7Be , ^{14}C e ^{22}Na . Relativamente à radioatividade natural tecnologicamente aumentada, a produção de elementos radioativos resulta da utilização e processamento industrial de matérias-primas que possuem na sua constituição radionuclídeos naturais, resultando na sua redistribuição e concentração no ambiente. As indústrias que mais contribuem para a produção de radionuclídeos são: as indústrias dos fosfatos, da cerâmica, as atividades de mineração e a produção de energia elétrica, nomeadamente as centrais térmicas a carvão (Reis, 2007).

Além das fontes naturais de radionuclídeos, existem ainda as fontes artificiais, resultantes de atividades desenvolvidas pelo homem. A maior parte dos radionuclídeos libertados para o ambiente são provenientes destas atividades antropogénicas como a realização de testes nucleares no passado, a produção de energia eléctrica (Reis, 2007), a exploração e enriquecimento de urânio, os processos de produção de combustíveis nucleares, o funcionamento de reatores nucleares, a produção de armas nucleares, o transporte de materiais nucleares, os acidentes e o armazenamento de resíduos nucleares (Choppin *et al.*, 1995).

A maior parte dos radionuclídeos produzidos em testes, acidentes e combustíveis nucleares, são de vida curta. No entanto, vários tipos de radionuclídeos de vida longa têm aumentado a sua concentração no ambiente, como o ^{236}U , ^{237}Np , $^{238-241}\text{Pu}$ e o ^{241}Am , apesar de não serem libertados em quantidades preocupantes, em condições normais. De modo a que se compreenda o potencial destes elementos radioativos em causar danos nos ecossistemas e no homem, é extremamente importante o estudo aprofundado dos seus comportamentos geoquímicos e biológicos. Existem também outros nuclídeos como o ^{90}Sr , ^{90}Y e o ^{137}Cs - ^{137}Ba que, apesar de em situações normais a sua libertação para o ambiente ser feita em quantidades insignificantes, os seus comportamentos e particularidades em termos de disponibilidade biológica e mecanismos geoquímicos são uma grande preocupação, devido aos seus comportamentos biogeoquímicos serem semelhantes ao

cálcio e potássio respetivamente (Choppin *et al.*, 1995). No que diz respeito aos acidentes nucleares, a quantidade de material radioativo libertada depende do tipo e das propriedades químicas do combustível nuclear, e das temperaturas atingidas durante o acidente. Centenas de radionuclídeos são libertados quando ocorrem acidentes nucleares, no entanto, os mais importantes do ponto de vista ambiental e de saúde pública a médio prazo, são os radionuclídeos de períodos de semi-vida de entre alguns dias a alguns anos, tais como o ^{131}I (semi-vida = 8 dias), ^{134}Cs (semi-vida = 2 anos), ^{137}Cs (semi-vida = 30 anos) e ^{90}Sr (semi-vida = 29 anos). Efeitos de carácter ambiental a longo prazo são determinados por radionuclídeos com períodos de semi-vida bastante mais longos, mas com reduzidas atividades específicas (^{129}I e ^{135}Cs , 15,7 e 2,3 milhões de anos, respetivamente). Outros radionuclídeos, como isótopos específicos dos gases nobres Xe e Kr, com períodos de semi-vida de apenas alguns dias, devem também ser monitorizados uma vez que fornecem informação acerca do estado do núcleo do reator. O Xe e o Kr, bem como outros compostos voláteis, como o Cs e o I, fornecem informação sobre a extensão da libertação inicial de radioatividade, após a ocorrência de um acidente (Ewing & Murukami, 2012).

Dos acidentes que ocorreram no passado, os mais significativos em termos de libertação de compostos radioativos para o ambiente foram: o acidente de Three Mile Island, em 1979 nos Estados Unidos, e o acidente de Chernobyl, em 1986, na Ucrânia. No caso de Three Mile Island foram libertados para a atmosfera cerca de 370 PBq de gases nobres e cerca de 550 GBq de ^{131}I (Reis, 2007). O desastre em Chernobyl deu-se durante um teste que estava a ser conduzido num dos reatores dessa central nuclear, tendo ocorrido um acidente, ao qual se sucederam vários incêndios e explosões, causando enormes danos nesse mesmo reator. Assim, a radioatividade foi libertada sob a forma de gases e poeiras radioativas durante um longo período, a níveis extremamente elevados, tendo os países vizinhos, bem como todo o hemisfério norte, sido afetados em grande escala (IAEA, 2006). Este foi o maior desastre nuclear de que há memória, tendo sido alvo de diversos estudos e os dados obtidos ao longo dos anos refletem que a especiação dos radionuclídeos depende da fonte, dos mecanismos de produção e das características ambientais (Choppin *et al.*, 1995). O acidente nuclear de Chernobyl teve um enorme impacto económico, social e ambiental, estimando-se que, apenas na Bielorrússia, Ucrânia e Rússia, cerca de 9 milhões de pessoas tenham sido afetadas diretamente pela exposição à radiação (Bannink & Van der Keur, 2011). Parte das partículas radioativas produzidas no acidente de Chernobyl atingiram a estratosfera, tendo sido transportadas a longas distâncias. Nesta situação a libertação para a atmosfera foi de 630 PBq de ^{131}I , 70 PBq de ^{137}Cs e 35 PBq de ^{134}Cs (Reis, 2007). Nos últimos anos, a maioria dos acidentes nucleares tem ocorrido no Japão, sendo de destacar o mais recente, ocorrido a 11 de Março de 2011, na central nuclear Dai-ichi, em Fukushima, caracterizado como o mais grave desastre

nuclear, depois de Chernobyl (Mathieu *et al.*, 2012). Este acidente nuclear levou à libertação de grandes quantidades de radionuclídeos para a atmosfera e para o Oceano Pacífico, tendo sido originado pelo tsunami resultante do sismo Tohoku. Como resultado deste acontecimento, os radionuclídeos libertados para o ambiente que merecem maior atenção, são o ^{131}I , e os isótopos radioativos do cézio, ^{134}Cs e ^{137}Cs . A quantidade total de ^{137}Cs libertada em consequência do acidente de Fukushima foi de aproximadamente 12 PBq (Ueda *et al.*, 2013). Na sequência do acidente de Fukushima Daiichi a população japonesa foi exposta à radiação, sobretudo a noroeste e a sul da central nuclear, tendo grande parte da contaminação ocorrido devido à deposição dos radionuclídeos, após precipitação. Alguns elementos radioativos provenientes deste desastre foram também detetados noutros locais do hemisfério norte (Mathieu *et al.*, 2012).

Radionuclídeos provenientes de testes com armas nucleares, processamento de combustíveis nucleares e acidentes nucleares podem ser detetados em todo o globo (Shaw, 2007). Recentemente, geólogos da Universidade de Genebra detetaram um pico de ^{137}Cs no lago de Bienna, na Suíça. A análise dos sedimentos mostrou valores muito superiores aos normais e, segundo os especialistas, estas quantidades de ^{137}Cs são provenientes da central nuclear de Mühleberg (Le Matin, 2013).

As principais características dos radionuclídeos que condicionam a sua importância e comportamento no ambiente são: o período de semi-vida, uma vez que, quanto maior for este tempo, maior será o tempo de permanência do elemento nos sistemas ecológicos e, consequentemente maior será o seu impacto; o seu comportamento químico, que condiciona a forma como os radionuclídeos são metabolizados e como se distribuem no ambiente. Alguns radionuclídeos de elevada permanência ambiental como o ^{137}Cs e o ^{90}Sr (períodos de semi-vida de 30 anos e 28 anos, respetivamente), que foram depositados na superfície terrestre em grande escala durante a realização de testes atmosféricos com armas nucleares nos anos 60 e como resultado de acidentes nucleares, teoricamente, estão ainda presentes no ambiente e deverão permanecer, a níveis mensuráveis nos próximos 150 anos (Shaw, 2007).

2.2. Radiocésio e a sua ocorrência no ambiente

O cézio tem o símbolo químico Cs e número atómico 55. Este elemento químico está inserido no grupo dos metais alcalinos da tabela periódica dos elementos. Tem como principais características a ductilidade e elevada reatividade, sendo que à temperatura ambiente se encontra no estado líquido. Este elemento foi descoberto em 1860 por Gustav Kirchhoff e Robert Bunsen. O cézio ocorre na natureza sob a forma do isótopo estável ^{133}Cs

em vários minérios e em menor grau no solo. A concentração de cézio é de $1,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ na crosta terrestre e de aproximadamente $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ na água do mar (Peterson *et al.*, 2007).

Em termos de isótopos radioativos, existem 11 isótopos principais do cézio, dos quais apenas três (^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs) têm períodos de semi-vida (é o tempo necessário para que o número de núcleos radiativos se reduza a metade do seu valor inicial) suficientemente longos, variando entre 2 (^{134}Cs) e 2 milhões (^{135}Cs) de anos. Todos os outros isótopos têm períodos de semi-vida inferiores a 2 semanas.

Os três principais isótopos radioativos do cézio são produzidos por cisão/fissão nuclear, sendo os isótopos ^{135}Cs e ^{137}Cs produzidos em grande escala, aproximadamente 7% e 6%, respetivamente.

De entre os três isótopos radioativos do cézio, o mais importante do ponto de vista radiológico é o ^{137}Cs , que tem um período de semi-vida de 30 anos (Peterson *et al.*, 2007). Os outros isótopos ^{134}Cs e ^{135}Cs não são tão relevantes devido às suas características em termos de decaimento radioativo. No caso do ^{135}Cs , o seu elevado período de semi-vida significa que este isótopo tem uma reduzida atividade específica, contribuindo para um baixo nível de radiotoxicidade. Por seu lado, o ^{134}Cs tem um período de semi-vida relativamente curto (2,1 anos) pelo que decai mais rapidamente (Peterson *et al.*, 2007). De notar que a atividade específica de um radionuclido é inversamente proporcional ao seu período de semi-vida (Ewing & Murukami, 2012).

O ^{137}Cs decai por emissão de partículas β para o estado metaestável do ^{137}Ba ($^{137\text{m}}\text{Ba}$), estabilizando através da emissão de radiação γ , com uma energia de 0,662 MeV (Cunha *et al.*, 2005).

Tabela 1 - Propriedades radioativas dos principais isótopos radioativos do Cs e um radionuclido associado (Peterson *et al.*, 2007)

Isótopo	Período de Semi-vida	Atividade Específica (Ci/g)	Decaimento	Energia da Radiação (MeV)		
				Alfa (α)	Beta (β)	Gama (γ)
Cs-134	2,1 anos	1,300	β	-	0,16	1,6
Cs-135	2,3 milhões de anos	0,0012	β	-	0,067	-
Cs-137	30 anos	88	β	-	0,19	-
<i>Ba-137m</i> (95%)	2,6 minutos	540 milhões	TI	-	0,065	0,60

Legenda:

TI = transição isomérica; Algumas propriedades do $^{137\text{m}}\text{Ba}$ estão incluídas, uma vez que este radionuclido acompanha o decaimento do cézio.

O ^{137}Cs está presente no ambiente devido à libertação para a atmosfera de partículas radioativas durante a realização de testes nucleares nos anos 60, após a ocorrência de acidentes nucleares, nomeadamente os desastres de Three Mile Island (E.U.A.), Chernobyl (Ucrânia) e, mais recentemente, Fukushima (Japão). Este radionuclido encontra-se também nos resíduos radioativos resultantes do processamento de combustível nuclear. O ^{137}Cs é utilizado em células fotoelétricas, instrumentos óticos e nas indústrias de vidro e cerâmica, sendo também aplicado na medicina para o tratamento de vários tipos de cancro (Peterson *et al.*, 2007).

Em termos biológicos o ^{137}Cs pode ser incorporado no organismo humano através da ingestão de alimentos e água para consumo humano ou, por inalação, sendo a absorção gastrointestinal a principal fonte de deposição do cézio no organismo. Uma vez incorporado, este elemento tem um comportamento químico e biológico similar ao do potássio. Além da radiação interna, o organismo também está exposto à radiação externa devido à radiação γ . Uma vez em contacto com o organismo, o maior perigo relacionado com a exposição a este elemento radioativo é o aumento da probabilidade de ocorrência de cancro. O ^{137}Cs tem uma elevada biodisponibilidade nas cadeias alimentares aquáticas (Peterson *et al.*, 2007). O ^{137}Cs é um dos metais radioativos de menor mobilidade no ambiente, sendo que apresenta uma boa capacidade de aderência ao solo. Ao depositar-se, é rapidamente fixado pelos minerais argilosos, principalmente ilites e vermiculites (Ueda *et al.*, 2013), que têm uma grande afinidade para o cézio, particularmente a concentrações vestigiais do catião (Staunton *et al.*, 2002), motivo pelo qual não é tido como uma preocupação em termos de contaminação das águas subterrâneas (Peterson *et al.*, 2007). A grande capacidade de adsorção do ^{137}Cs nos minerais argilosos permite que estes possam ser utilizados como componente principal de barreiras de proteção em locais de deposição de resíduos radioativos (Andrade *et al.*, 2010). A compreensão dos mecanismos de transporte e redistribuição do ^{137}Cs no solo através de processos hidrológicos é também extremamente importante (Ueda *et al.*, 2013). Nos solos, o comportamento do ^{137}Cs é semelhante ao do potássio, resultando daí, do ponto de vista ecológico, um grande potencial para ser incorporado pelos organismos vivos e assim entrar nas cadeias alimentares (Niedrée *et al.*, 2013). Em solos agrícolas a forte e, eventualmente, irreversível adsorção de ^{137}Cs no solo, resulta numa redução da absorção de nutrientes por parte das plantas. Solos ricos em minerais argilosos apresentam a vantagem de imobilizar o ^{137}Cs , ao passo que solos contendo uma grande quantidade de matéria orgânica são problemáticos porque permitem que o ^{137}Cs permaneça biodisponível, continuando durante anos a ser transferido para as plantas e animais. A adsorção é um processo de troca, que depende da seletividade relativa do Cs e dos outros catiões em solução e é extremamente importante

no que diz respeito à mobilidade e biodisponibilidade do radiocésio nos solos (Staunton *et al.*, 2002).

O radiocésio está incluído no inventário nacional de resíduos radioativos e tem sido o principal radionuclido estudado em termos de mecanismos de adsorção/desorção em vários solos e sedimentos (Andrade *et al.*, 2010).

III. Materiais e Métodos

3.1. Amostragem e localização das amostras

Os sistemas lagunares e estuarinos que representam a interface rio-oceano, são locais propícios à deposição de radionuclídeos naturais e antropogénicos.

As amostras de sedimentos e sais (halites) analisadas foram recolhidas ao longo da zona costeira do norte e centro de Portugal, mais concretamente nos estuários dos Rios Lima e Cávado (Figura 1), no sistema lagunar da Ria de Aveiro e estuário do Rio Mondego (Figura 2), e na Lagoa de Óbidos (Figura 3).

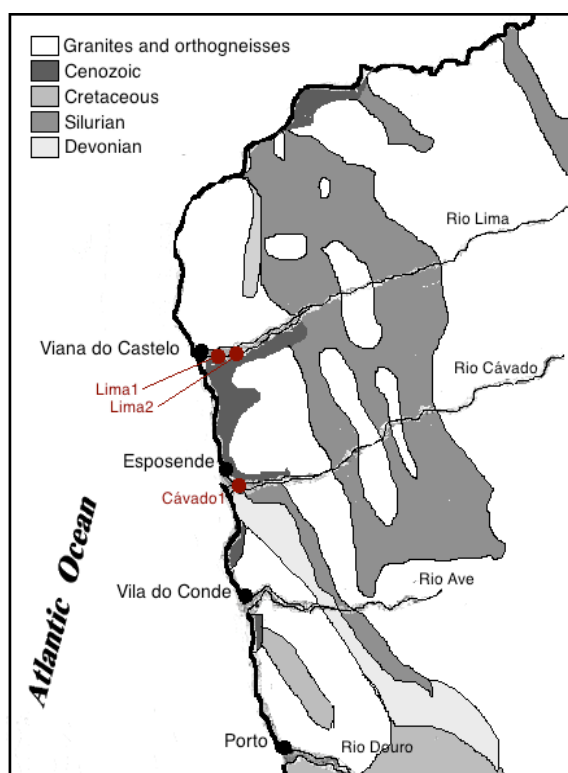


Figura 1 - Localização dos estuários dos Rios Lima e Cávado e respetivos locais de amostragem.

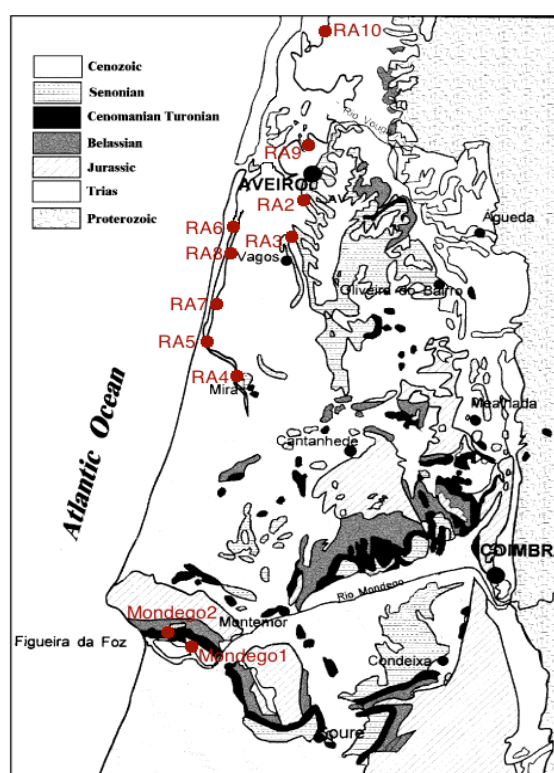


Figura 2 - Localização da zona lagunar da Ria de Aveiro e do estuário do Rio Mondego e respetivos locais de amostragem.

A amostragem na Ria de Aveiro foi efetuada no início de Setembro de 2012, tendo sido recolhidas 9 amostras. Nos estuários do Rio Lima (2 amostras) e Rio Cávado (1 amostra) a amostragem foi feita em Janeiro de 2013. A amostragem no Rio Mondego (2 amostras) e a recolha de sais da Ria de Aveiro foi feita em Abril de 2013. Por último, a amostragem na Lagoa de Óbidos (3 amostras) foi feita em Julho de 2013. Os locais de amostragem estão representados nas Figuras 1, 2 e 3.

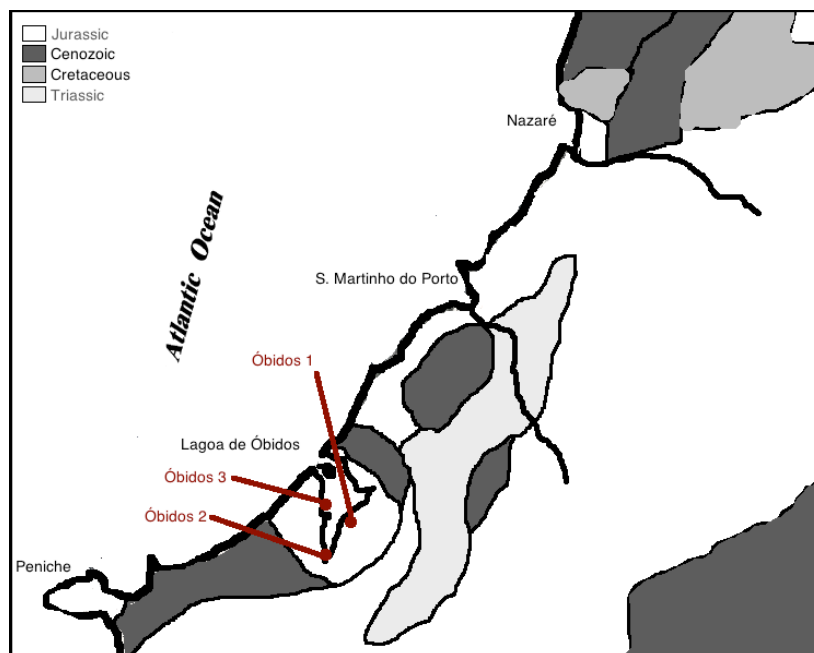


Figura 3 - Localização da zona lagunar da Lagoa de Óbidos e respetivos locais de amostragem.

Nas zonas estuarinas dos Rios Lima, Cávado e Mondego encontramos uma quantidade muito elevada de sedimentos detríticos grosseiros, e por isso tentou-se identificar as áreas com elevada quantidade em filossilicatos e matéria orgânica. No caso da ria de Aveiro foi aplicado o mesmo procedimento.

As amostras foram recolhidas à superfície até 15 – 20 cm de profundidade, utilizando um trado manual. A quantidade recolhida foi de aproximadamente 500 gramas, tendo-se procedido posteriormente ao seu acondicionamento em sacos de plástico.

3.2. Preparação das amostras no laboratório

3.2.1. Caracterização granulométrica das amostras

Objectivo: A utilização de métodos de preparação das amostras teve como objetivo seleccionar apenas as frações de solos para a posterior análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e para a determinação do conteúdo em radiocésio por espectrometria gama.

Análises granulométricas: A fração argilosa entre as frações de solos caracteriza-se por possuir granulometria mais fina, uma vez que os seus minerais essenciais, os minerais argilosos, têm em regra, diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) $< 2 \mu\text{m}$. O d.e.e. será o diâmetro de uma esfera que circunscreve a partícula argilosa. O conceito de d.e.e. resulta

do facto das partículas ou agregados dos minerais argilosos possuírem formas anisométricas.

Nos sistemas granulares dispersos, o termo argila, tal como outros, silte, areia, seixo, etc., é um conceito com significado puramente granulométrico. A argila compreende as partículas de d.e.e. inferior a 2 μm ou 0,002 mm, o silte compreende, para uns autores as partículas cujo d.e.e. se situa entre 2 μm e 20 μm (isto é, entre 0,002 mm e 0,02 mm), e para outros autores as partículas cujo d.e.e. se situa entre 2 μm e 63 μm (isto é, entre 0,002 mm e 0,063 mm), enquanto que a areia compreende, para uns autores as partículas cujo d.e.e. se situa entre 20 μm (isto é, 0,02 mm) e 2 mm, e para outros autores as partículas cujo d.e.e. se situa entre 0,063 mm e 2 mm.

Várias técnicas, pouco ou muito sofisticadas, morosas ou rápidas são utilizadas para a análise granulométrica dos solos: peneiração, sedimentação livre com base na lei de Stokes, hidrociclonagem e centrifugação.

Hoje em dia são utilizados analisadores de partículas com fontes de raios X (RX) ou de raios laser, os quais permitem efetuar uma análise granulométrica, particularmente para populações de partículas de d.e.e. < 10 μm , num espaço de tempo de poucos minutos.

Em regra, a sedimentação livre e a separação por granulómetro de laser ou de RX são processos utilizados na análise granulométrica em complementaridade da distribuição dimensional do grão que se obtém utilizando uma série de peneiros ASTM com aberturas de dimensão adequada para o efeito.

Neste trabalho, procedeu-se, numa primeira etapa, à secagem das amostras, dispondo-as em tabuleiros e secando-as em estufa à temperatura de 70 - 80 °C. Em seguida, procedeu-se ao fracionamento granulométrico das amostras através de crivagem por via seca, utilizando um conjunto de peneiros da Série ASTM. Avaliou-se de seguida a percentagem, relativamente ao peso global da amostra inicial, do peso das componentes de grão inferior a < 50 (63) μm , e separou-se só frações com d.e.e. < 50 (63) μm (devido ao objectivo do trabalho).

Extração de frações argilosas: A separação dimensional das partículas de tamanho < 5-10 μm foi realizada diretamente na coluna de água (cilindros de Atterberg). A extração baseou-se na fórmula de Stokes para a velocidade terminal de queda de partículas de forma esférica:

$$V = \frac{g\Delta\rho d^2}{18\nu}$$

onde V corresponde à velocidade terminal de queda de uma partícula esférica de diâmetro d , $\Delta\rho$ é a diferença de densidades entre partícula e a água, g a aceleração da gravidade e ν a viscosidade da água. A viscosidade da água é calculada em função da temperatura a partir da anterior fórmula empírica (válida até 100°C).

3.2.2. Seleção das amostras

As amostras foram selecionadas para a análise por espectrometria gama em função da presença de minerais argilosos nas frações < 50 (63) μm .

3.3. Análise mineralógica por DRX

Objectivo: As frações granulométricas selecionadas com o d.e.e. < 50 (63) μm foram analisadas por DRX para a identificação das fases minerais constituintes de cada fração. As mesmas frações < 50 (63) μm serviram também para a análise por espectrometria gama.

Princípio físico: Os RX foram descobertos pela primeira vez por Röntgen em 1895, que estudou as propriedades da nova radiação, contudo, sem determinar o seu comprimento de onda. Max Von Laue em 1912, determinou o comprimento de onda e o fenómeno de DRX, resultante da excitação dos átomos do cristal pela radiação primária. O mérito incontestável é atribuído a Bragg e Bragg (1914) que determinaram pela primeira vez a estrutura cristalina dum mineral e corrigiram as ideias de Laue sobre as radiações secundárias.

Os RX são ondas eletromagnéticas que apresentam um comprimento de onda entre 10^{-10} cm (0,01 Å) e 10^{-6} cm (100 Å). Para determinar a estrutura interna de cada espécie cristalina recorre-se à propagação das radiações eletromagnéticas. Todas as radiações eletromagnéticas gozam de propriedades semelhantes: propagam-se em linha reta no vácuo e têm possibilidade de se refletirem, refratarem e difratarem. A difração por um cristal é uma propriedade das radiações eletromagnéticas que ocorre de modo descontínuo, segundo direções bem definidas das distâncias reticulares do cristal e do comprimento de onda da radiação usada.

As redes cristalinas atuam como redes de DRX, dado que os comprimentos de onda (λ) dos RX são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas. Como a cada espécie mineral corresponde uma estrutura cristalina específica, então, cada espécie mineral tem um modelo de difração específico, quando bombardeada por um feixe de RX com determinado comprimento de onda, dependendo da natureza do tubo de RX usado (cobre, ferro, tungsténio, molibdénio, cobalto, etc).

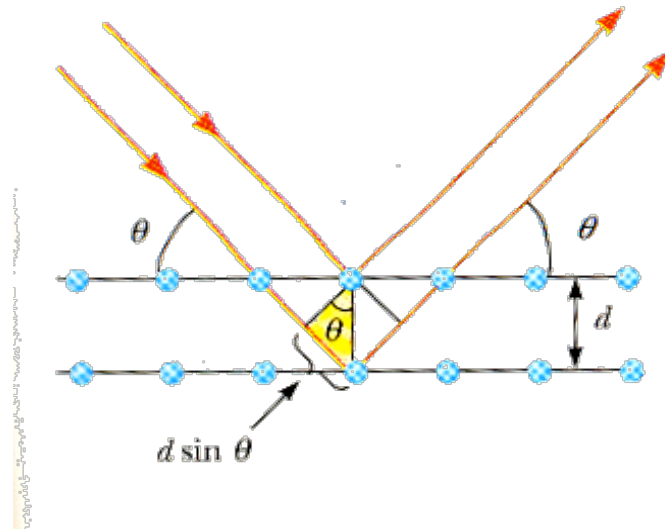


Figura 4 - DRX ao longo dos planos reticulares de um cristal (Cullity, 1967). d = equidistância entre os planos atômicos da mesma natureza, pertencentes a uma mesma família de planos com índices de Miller do tipo (hkl) . θ = ângulo de difração ou de Bragg.

As diferenças de comprimento de trajetórias conduzem a uma diferença de fase. A introdução de diferenças de fase conduz a variações de amplitude das ondas reflectidas. Quanto maior for a diferença de trajetórias, maior será a diferença de fase, uma vez que se a primeira for medida em comprimento de onda, corresponde exatamente à diferença de fase (também medida em comprimento de onda).

Existem igualmente duas considerações geométricas importantes: o feixe incidente, a normal do plano refletor, e o feixe difratado, os quais são sempre coplanares; o ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido é sempre 2θ , sendo este conhecido como ângulo de difração e que (ao invés de θ) é normalmente o ângulo medido experimentalmente. Assumindo que um feixe perfeitamente paralelo e monocromático (de comprimento de onda definido, λ), incide com um determinado ângulo num cristal, sendo θ correspondente ao ângulo medido entre o feixe incidente e um plano particular do cristal em estudo, define-se feixe difratado como sendo um grande número de raios difratados, que se reforçam mutuamente uns aos outros.

A equação de Bragg expressa a geometria do efeito da difração ou difusão dos RX numa estrutura cristalina:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \Leftrightarrow d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)}$$

onde:

d_{hkl} – equidistância entre planos atômicos da mesma natureza, por isso, pertencentes a uma mesma família de planos com índices gerais (hkl) .

θ – ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos (hkl) refletos do cristal.

n – ordem dos feixes de RX difratados.

λ – comprimento de onda do feixe de RX incidente e que é o mesmo do feixe de RX difratado.

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza da distância entre os centros de dispersão, e uma vez que o $\sin \theta$ nunca excede a unidade, podemos escrever:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \leq 1$$

Assim, $n\lambda$ terá que ser inferior a $2d$. Para a difração, o valor mínimo de n é 1 ($n = 0$ corresponderia à difração do feixe segundo a direção do feixe transmitido) logo, a condição de difração para qualquer ângulo observável 2θ é:

$$\lambda \leq 2d$$

(Cullity, 1967).

Procedimento experimental: As análises foram efetuadas no Laboratório de raio-X do Departamento Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, com recurso ao difratómetro Rigaku Miniflex, com um feixe automático de divergência, com radiação de incidência do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$) (15mA, 30 kV), filtrada (filtro de Ni). O registo dos difratogramas foi obtido num intervalo de $4 - 20^\circ$ (ou 30°) (2θ) com um tempo de contagem de 1s para cada $0,01^\circ$ (2θ).

Foram analisadas 25 amostras correspondentes às frações granulométricas < 50 (63) μm e também $< 10 \mu\text{m}$.

3.4. Análise de radionuclidos por espectrometria gama

Princípio físico: Para melhor se compreender o papel da radiação gama na identificação e quantificação de radionuclidos é importante introduzir alguns conceitos de estabilidade nuclear e decaimento radioativo. Começamos pela definição de núcleo. Este é, de uma forma genérica, um conjunto de neutrões (carga neutra), e prótons (carga positiva). Ambos

são classificados como nucleões. O número de prótons é também classificado como número atômico e é definido pela letra Z, que também indica o número de elétrons, num átomo neutro. O número de neutrões é definido pela letra N. Existe ainda o número da massa, representado pela letra A, que indica o número total de nucleões (prótons + neutrões) (Gilmore & Hemingway, 1995).

Alguns nuclídeos são caracterizados por apresentarem instabilidade nuclear o que os torna suscetíveis ao decaimento radioativo, que é uma alteração espontânea no interior do núcleo de um átomo que resulta na emissão de partículas ou radiação eletromagnética. Este tipo de alteração envolve um processo exotérmico (libertação de energia) e a massa do produto ou produtos é sempre inferior à massa do nuclídeo original. A dependência do decaimento radioativo relativamente ao tempo, é expressa em tempo de semi-vida ($t_{1/2}$), que é o tempo necessário para que os átomos radioativos numa amostra se reduzam a metade, isto é, sofram decaimento radioativo (Choppin *et al.*, 1995). As formas de decaimento radioativo são principalmente dos tipos alfa (α), beta (β) e emissão gama (γ). No caso dos decaimentos α e β , trata-se de um decaimento que consiste na emissão de partículas, núcleos de hélio-4 (${}^4_2\text{He}$) e elétrons, respetivamente (Gilmore & Hemingway, 1995).

A emissão γ é um processo subsequente à emissão α ou β , e acontece para que o núcleo liberte energia em excesso. Os decaimentos α e β resultam normalmente em núcleos excitados e o decaimento γ é um processo de desexcitação nuclear, onde não ocorre qualquer alteração no número ou tipo de nucleões do núcleo (Gilmore & Hemingway, 1995). O decaimento gama é uma emissão de radiação eletromagnética, onde a transição ocorre entre níveis de energia nucleares (Choppin *et al.*, 1995). No espectro eletromagnético a radiação γ está situada na zona das altas energias, de pequeno comprimento de onda (Energia $> 10^2$ KeV e comprimento de onda $< 10^{-11}$ nm), conferindo-lhe uma grande capacidade de penetração na matéria (Gilmore & Hemingway, 1995).

No que diz respeito à deteção instrumental, a radiação γ também tem as suas especificidades, comparativamente às partículas resultantes dos decaimentos α e β . Enquanto as partículas resultantes destes dois últimos são carregadas e têm a capacidade de produzir um sinal dentro do detetor, os fótons γ são neutros e, portanto, não são passíveis de deteção direta. Assim a deteção dos raios gama é feita através de outros tipos de interação que transferem a energia resultante do decaimento para os elétrons no interior do detetor. O conhecimento das interações da radiação γ com a matéria é extremamente importante para se compreender o modo como se processa a sua deteção. (Gilmore & Hemingway, 1995).

A deteção de qualquer partícula ou radiação depende da produção de partículas secundárias carregadas, que podem ser recolhidas e contabilizadas em conjunto para produzir um sinal elétrico global. Este é o caso das partículas α e β , que produzem

diretamente um sinal energético num detetor, através de ionização e excitação. No entanto, no que diz respeito à deteção da radiação γ , não se pode esquecer que esta é de natureza eletromagnética, sendo indistinguível para os detetores, uma vez que os fótons não possuem carga, daí ser necessária a transferência da energia dos raios γ para os eletrões do material detetor (Gilmore & Hemingway, 1995).

A radiação γ interage com os detetores de acordo com três processos principais: a absorção fotoelétrica, a dispersão de Compton e a produção de pares eletrão-positrão. No processo de absorção fotoelétrica a radiação γ perde toda a sua energia numa só interação, transferindo-a para um eletrão ligado ao átomo. A probabilidade de ocorrência deste processo depende, principalmente, da energia da própria radiação γ e do número atómico Z do material com o qual se dá a interação. Relativamente à dispersão de Compton, neste processo a radiação γ interage com um eletrão livre ou fracamente ligado e, por cada interação, a radiação perde apenas parte da sua energia, sendo que este processo depende essencialmente do ângulo de dispersão da radiação, que pode variar entre $0^\circ - 180^\circ$ (Nelson & Reilly, 1991). Assim, para um ângulo de 0° , a dispersão da radiação é feita diretamente para a frente a partir do ponto de interação e nenhuma energia é transferida para o detetor. Por outro lado, quando o ângulo é de 180° , a radiação γ é retro-difundida e, neste caso, apenas parte da energia é transferida para o detetor. Para ângulos intermédios, a quantidade de energia transferida para o detetor deve situar-se entre estes dois extremos. Isto permite concluir que para qualquer ângulo de dispersão, a energia absorvida pelo detetor é sempre inferior a 100% (Gilmore & Hemingway, 1995). A produção de pares eletrão-positrão resulta da interação da radiação γ com o átomo como um todo e a radiação pode perder toda a sua energia em apenas uma interação (Nelson & Reilly, 1991). Este processo ocorre quando um fóton de energia muito elevada atravessa o campo elétrico de um núcleo ou o campo de eletrões de um átomo. Este fenómeno resulta no desaparecimento do fóton incidente e na criação simultânea de um eletrão (e^-) e de um positrão (e^+).

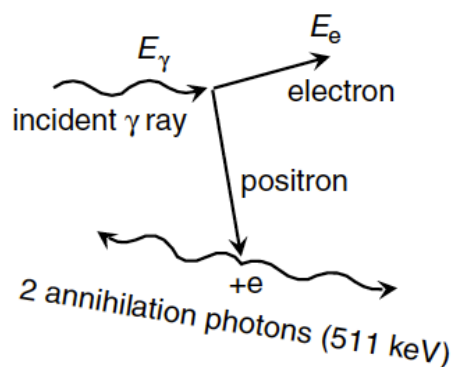


Figura 5 - Mecanismo de produção de pares eletrão-positrão (Gilmore & Hemingway, 1995).

De modo a que este processo ocorra, a radiação γ deve transportar uma energia mínima necessária para a formação de um par elétron-positrão. Esta energia mínima é dada, de acordo com a relação relativista de equivalência entre massa e energia: $E = 2m_0c^2$, sendo m_0 a massa em repouso do elétron (e do positrão) e c a velocidade de propagação da luz no vázio (Gilmore & Hemingway, 1995).

Os três processos acima referidos contribuem para o coeficiente mássico de atenuação, sendo que a importância de cada um está dependente da energia da radiação γ e do número atómico do material que constitui o detetor (Nelson & Reilly, 1991). O coeficiente de atenuação revela que, para baixas energias, a interação entre a radiação γ e a matéria é maior. Por outro lado, para altas energias, a interação é menor. O coeficiente de atenuação também depende do tipo de material constituinte do detetor, sendo a interação mais forte para os materiais com elevado número atómico. É por este motivo que o germânio é considerado o material detetor mais satisfatório e o chumbo o mais adequado à construção de blindagens. (Gilmore & Hemingway, 1995).

Procedimento experimental: Inicialmente deu-se entrada das amostras no Laboratório de Espectrometria Gama (LEG) da Unidade de Proteção e Segurança Radiológica do IST/CTN, procedendo-se ao seu registo e codificação. Seguidamente, preencheu-se para cada uma delas, uma “Folha de Trabalho”, destinada ao registo de todas as etapas do ensaio.

De seguida, procedeu-se à transferência do conteúdo de cada amostra para frascos de polipropeno com tampa (densidade=0,9 g/cm³, altura=5 cm, raio=3,35 cm e espessura da parede=0,1 cm), devidamente identificados com o código de cada amostra e, posteriormente, à sua colocação no armário de amostras a ensaiar. Este processo foi desenvolvido com as devidas precauções no que diz respeito à manipulação, para evitar dispersão de material.

De seguida foi aplicada a técnica analítica nuclear de espectrometria gama, para se verificar a presença/ausência do radionuclido ¹³⁷Cs nas amostras. Além de permitir aferir sobre a presença dos radionuclidos, esta técnica permite também a quantificação da atividade desses mesmos radionuclidos, através da análise do espectro de radiação gama originado pela interação da radiação com um detetor.

O equipamento utilizado é constituído por:

- um detetor HPGe – Germânio hiperpuro, neste caso um detetor planar BEGe – Broad Energy Germanium (com 50% de eficiência relativa e resolução de 0,526 keV em 59,5 keV (²⁴¹Am) e 1,984 keV em 1332 keV (⁶⁰Co)), incluindo um criostato, arrefecido em azoto líquido num dewar, e um pré-amplificador;

- uma fonte de alta tensão;
- um amplificador de sinal;
- um conversor analógico-digital (ADC);
- um analisador multicanal (MCA);
- um sistema de blindagem de chumbo para minimizar a interferência da radiação de fundo nas medições;
- um software para aquisição e análise de dados.

Nesta situação foi utilizado um detetor BEGe que apresenta uma janela em carbono, conferindo ao detetor uma boa eficiência nas baixas energias. Na figura 6 está representado o esquema típico da cadeia de medida.

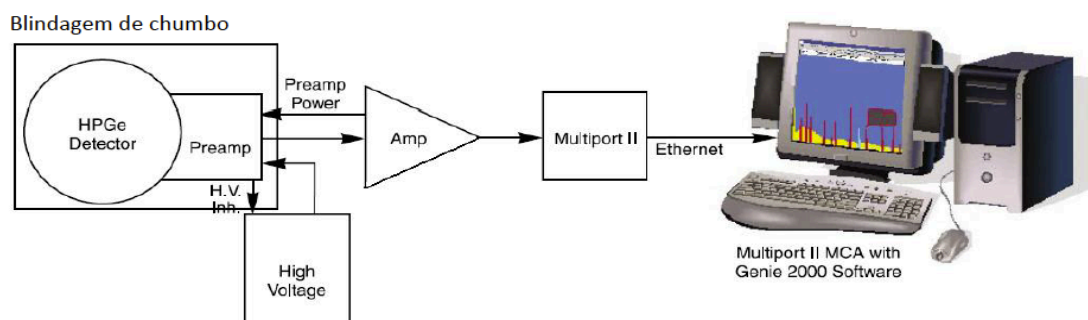


Figura 6 - Esquema típico da cadeia de medida de espectrometria gama (Canberra, 2010).

Os espectros foram obtidos e analisados com o software Genie2K V3.0 (Canberra Industries). No processo de aquisição dos espectros, as deposições de energia dos fótons emitidos pela amostra no detetor, são registadas no analisador multicanal. Este registo dá então origem aos espectros, nos quais é possível a visualização da distribuição das contagens em função da energia depositada. Para a realização dos ensaios, as amostras foram posicionadas no detetor, encaixando no respetivo suporte. A escolha do suporte foi feita de acordo com o tipo de geometria utilizada (frascos de polipropileno) e detetor. O tempo de aquisição de cada espectro foi de, aproximadamente 24 horas (86000 segundos).

Posteriormente procedeu-se à análise dos espectros obtidos para cada amostra, tendo sido efetuada a identificação do radionuclido em estudo (^{137}Cs), a determinação da sua atividade aparente (A_{ap} – não contempla os fatores de correção), e a determinação da sua atividade efetiva (A – contempla os fatores de correção).

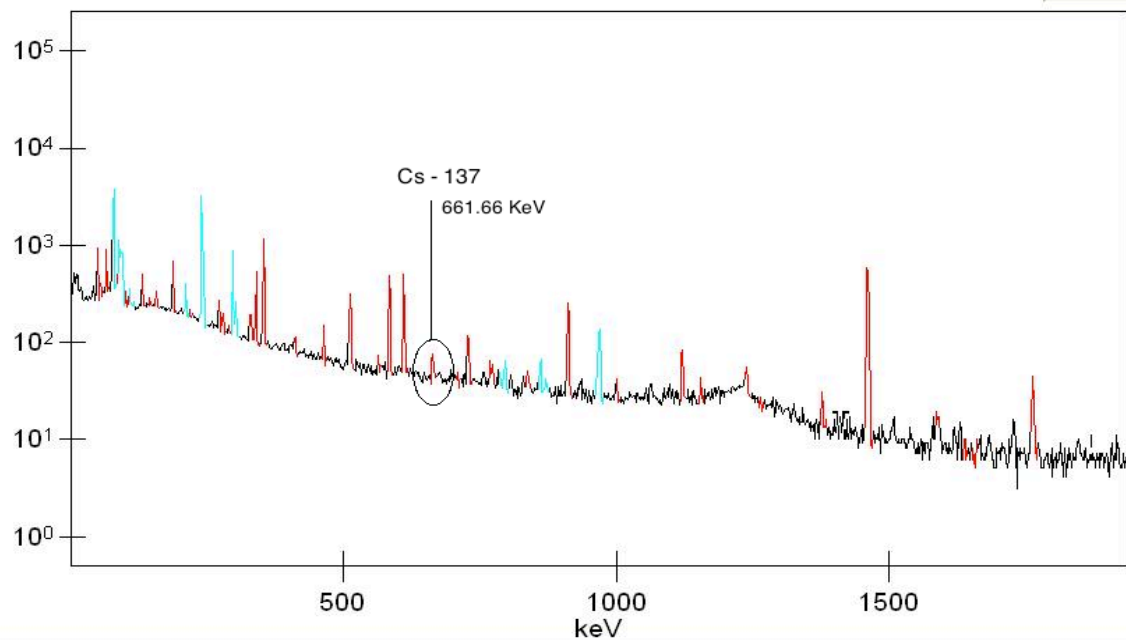


Figura 7 - Exemplo de espectro de análise por espectrometria gama.

Para a determinação da A_{ap} de cada amostra, para o radionuclido ^{137}Cs , aplicou-se a seguinte fórmula:

$$A_{ap}(\text{Cs} - 137) = \frac{\text{Área do fotopico}}{t \cdot m \cdot p_{\gamma} \cdot \epsilon \cdot K_t}$$

onde:

t = tempo de aquisição do espectro em segundos;

m = massa da amostra em quilograma;

p_{γ} = probabilidade de emissão de fótons γ por cada decaimento do radionuclido;

ϵ = eficiência de deteção;

K_t = factor de correção para o decaimento do radionuclido com o tempo.

O passo seguinte foi a correção do efeito da matriz e da geometria com recurso ao software GESPECOR V4.2, que se baseia na aplicação de métodos numéricos e de Monte Carlo. Relativamente ao efeito da matriz, foi necessário fazer a correção uma vez que a matriz de calibração utilizada, foi diferente da matriz da amostra. De notar que o equipamento foi previamente calibrado em eficiência, com recurso a uma fonte de calibração multigama certificada, em matriz de resina do tipo “Water Equivalent Solid Standard” (WESS), de densidade $1,15 \text{ g/cm}^3$ e composição de 6% em Hidrogénio, 72,1% em Carbono e 21,9% em Oxigénio, fornecendo uma gama de energias válida entre 46,5-1836 keV. Por outro lado, no que diz respeito à geometria, foi necessário efetuar a correção para todas as amostras, uma vez que a quantidade de cada amostra não foi suficiente para preencher a totalidade do respetivo frasco de polipropeno.

Calculados estes fatores de correção, procedeu-se à determinação da atividade (A) para o radionuclido ^{137}Cs , através da seguinte fórmula:

$$A(\text{Cs} - 137) = \frac{A_{\text{ap}}}{F_{\text{mat}} \cdot F_{\text{geo}}}$$

onde:

A_{ap} = atividade aparente;

F_{mat} = fator de correção da matriz;

F_{geo} = fator de correção da geometria.

A atividade específica (A) de um radionuclido é expressa em Bq.kg^{-1} .

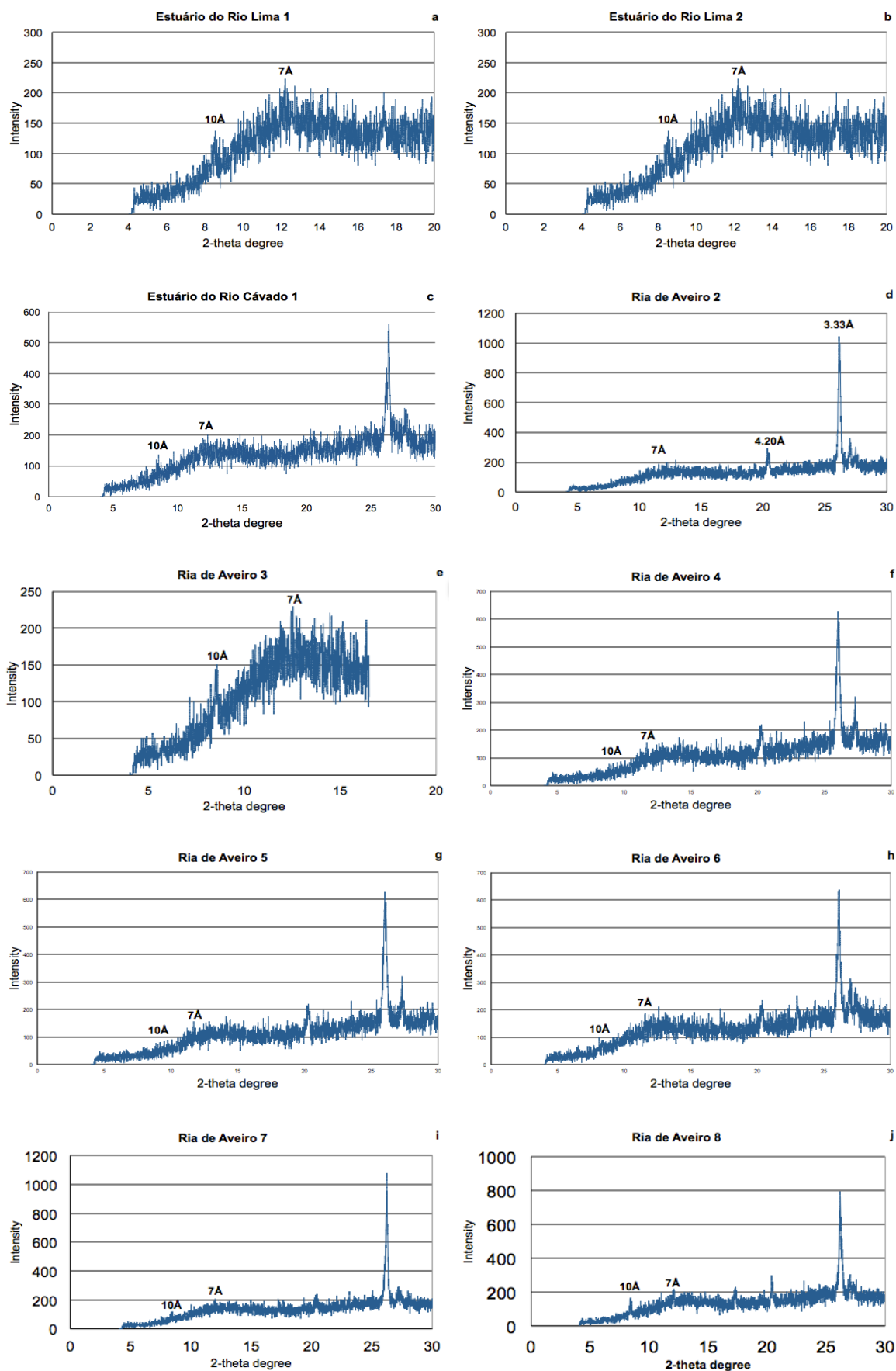
IV. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização mineralógica das amostras selecionadas

A análise mineralógica efetuada por DRX para as amostras recolhidas nos diferentes locais de amostragem (frações granulométricas < 50 (63) μm) permitiu verificar que os constituintes principais correspondem aos minerais argilosos e ao quartzo (Figura 8). Também o estudo por DRX permitiu a identificação correta das fases de minerais argilosos através de um estudo complementar realizado para as frações granulométricas < 10 μm . As amostras analisadas por espectrometria gama correspondem às frações granulométricas < 50 (63) μm . O “background” de RX (fundo de registo), é bastante elevado devido ao facto de se ter feito o registo até $20^\circ 2\theta$ e o programa analítico não ter efetuado as devidas correções instrumentais. No caso dos registos de RX obtidos até $30^\circ 2\theta$ nota-se a presença do quartzo (plano de difração 001, bastante acentuado), e a normalização do background do registo de RX para os planos de difração nos ângulos pequenos (minerais argilosos). Os minerais argilosos identificados são: ilite, mica detrítica, caulinite (assinalados nos espectros de DRX). A presença dos minerais argilosos está assinalada nas amostras provenientes dos estuários do Rio Lima, Cávado e da Ria de Aveiro. Além destas amostras, foram recolhidas amostras de sal cristalizado proveniente da Ria de Aveiro (diretamente de salinas existentes na Ria).

As amostras provenientes do estuário do Rio Mondego caracterizam-se pela presença de matéria orgânica e de quartzo.

As amostras recolhidas da Lagoa de Óbidos e analisadas por DRX (frações < 50 μm) caracterizam-se pela presença de ilite e caulinite.



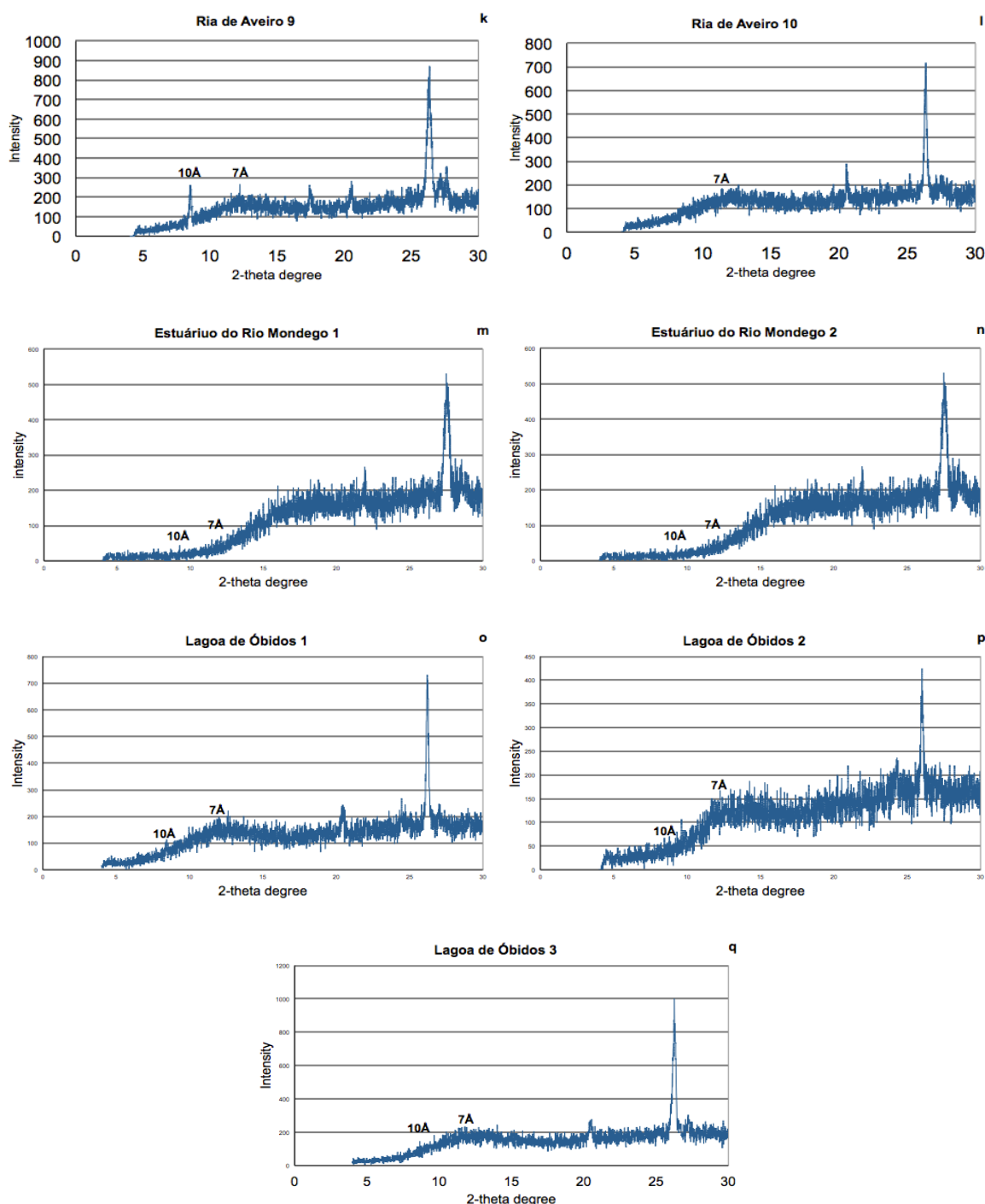


Figura 8 - Espectros de DRX das frações granulométricas < 50 (63) µm.

Frações granulométricas < 2 µm. Na Figura 9 estão representados alguns difratogramas de RX das amostras recolhidas na Ria de Aveiro e no estuário do Rio Lima. Nota-se que nas frações < 2 µm ocorre um aumento quantitativo em minerais argilosos e uma diminuição da quantidade de quartzo. No caso da Ria de Aveiro observa-se a presença de mica (detritica), ilite e caulinite. As amostras recolhidas nos estuários dos Rios Lima e Cávado caracterizam-se pela presença de ilite (± vermiculite) e caulinite, sendo a caulinite mais dominante.

As amostras recolhidas e preparadas para a medição por espectrometria gama apresentam minerais argilosos (as amostras dos Rios Lima e Cávado, Ria de Aveiro e Lagoa de Óbidos), matéria orgânica (Rio Mondego) e halites (provenientes de salinas da Ria de Aveiro).

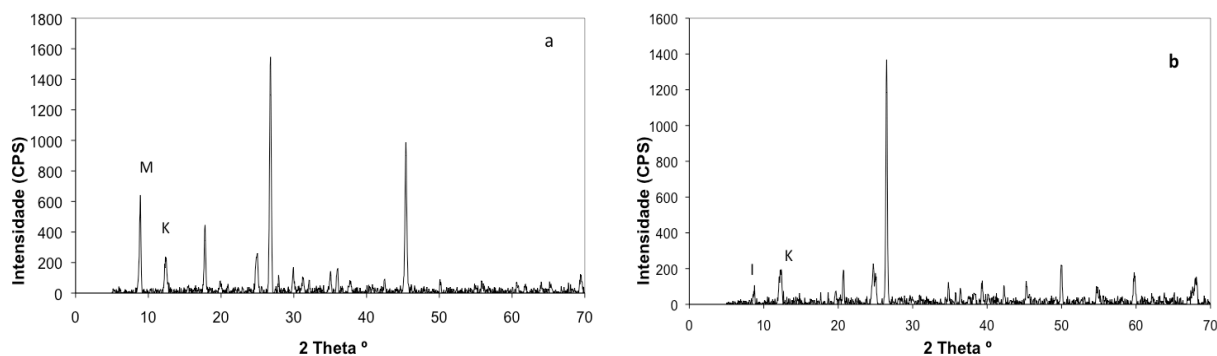


Figura 9 - Espectros de DRX das frações < 2 µm extraídas por sedimentação (a: Ria de Aveiro; b: estuário do Rio Lima).

4.2. Determinação de ^{137}Cs por espectrometria gama

Na tabela 2 estão expressos os valores de atividade em ^{137}Cs , determinados por espectrometria gama, em amostras de sedimentos e sal (halites), recolhidas em sistemas aquáticos ao longo da costa norte e centro de Portugal. Considerando as amostras de sedimentos, os valores, variando em cerca de uma ordem de grandeza, situam-se entre o valor de atividade mínima detetável ($0,14 \text{ Bq.kg}^{-1}$), obtido numa das amostras da Ria de Aveiro (amostra 9), e $10,05 \pm 1,90 \text{ Bq.kg}^{-1}$ medido no Estuário do Rio Cávado.

Em geral, os valores de atividade em ^{137}Cs são semelhantes aos obtidos em amostras de sedimentos provenientes de outros rios portugueses (Tejo, Guadiana, Douro, Mondego) (Madruga *et al.*, 2010).

Como se pode observar na Tabela 2 as amostras de sal da Ria de Aveiro não apresentam atividade em ^{137}Cs , sendo os valores reportados inferiores à atividade mínima detetável.

Tabela 2 - Valores de atividade de concentração em ^{137}Cs em amostras de sedimentos e sal (frações < 63 μm), recolhidas em sistemas lagunares e estuarinos ao longo da costa norte e centro de Portugal.

Local de colheita	Atividade específica ^{137}Cs $A \pm U$ (k=2) (Bq.kg^{-1})	Atividade mínima detetável AMD (Bq.kg^{-1})
Estuário do Rio LIMA1	1,53 \pm 0,47	1,13
Estuário do Rio LIMA2	6,59 \pm 1,04	1,18
Estuário do Rio CAVADO1	10,05 \pm 1,90	2,20
Ria AVEIRO2	1,41 \pm 0,44	0,94
Ria AVEIRO3	1,34 \pm 0,62	0,96
Ria AVEIRO4	5,75 \pm 1,14	1,28
Ria AVEIRO5	4,20 \pm 1,00	1,29
Ria AVEIRO6	5,00 \pm 1,10	1,38
Ria AVEIRO7	4,50 \pm 1,10	1,42
Ria AVEIRO8	3,22 \pm 0,83	1,58
Ria AVEIRO9	n.d.	0,14
Ria AVEIRO10	1,97 \pm 0,80	1,20
Estuário do Rio MONDEGO1	1,40 \pm 0,66	1,02
Estuário do Rio MONDEGO2	1,35 \pm 0,68	1,05
Lagoa de ÓBIDOS1	1,24 \pm 0,61	0,94
Lagoa de ÓBIDOS2	9,20 \pm 1,60	1,56
Lagoa de ÓBIDOS3	n.d.	2,61
Sal Ria AVEIRO1	n.d.	0,67
Sal Ria AVEIRO2	n.d.	0,47

Legenda:

A = atividade específica;

U = Valor da incerteza expandida ($U=Ku$, sendo U determinado a partir da incerteza padrão combinada, u, e um factor de expansão $K=2$);

AMD = Atividade mínima detetável. Representa o valor de atividade a partir do qual a probabilidade de uma falsa identificação do radionuclido é inferior a 5%;

n.d. = O radionuclido não foi detetado.

Os dados de atividade em ^{137}Cs detetados por Bobos e Rocha (2006) na zona lagunar da Ria de Aveiro foram utilizados para comparação com o presente estudo (Tabela 3).

Tabela 3 – Principais concentrações em ^{137}Cs obtidas por Bobos e Rocha (2006), em sedimentos da zona lagunar da Ria de Aveiro (Portugal).

Composição das amostras	Fração	Profundidade	Atividade específica ^{137}Cs (Bq.kg^{-1})	Limite de deteção (Bq.kg^{-1})
Silte	< 38 μm	< 30 cm	3,9	0,5
Silte	< 38 μm	< 20 cm	3,2-3,6	0,5
Areia siltica	< 64 μm	< 20 cm	3,1-3,3	0,5
Areia siltica	< 64 μm	< 5-10 cm	2,9-3,1	0,5
Frações ricas em esmectite	-	< 5-10 cm	2,9	0,5

Os dados publicados por Duarte *et al.* (2013) apresentam valores de concentração em ^{137}Cs extremamente elevados, detetados no nordeste de Portugal. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Atividade em ^{137}Cs obtida por Duarte *et al.* (2013) em solos do nordeste de Portugal.

Composição do solo	Profundidade	Atividade específica ^{137}Cs (Bq.kg^{-1})
Rochas serpentinizadas e anfibolitizadas	0-3 cm	10,9-92,1
	3-20 cm	2,0-25,4
	20-50 cm	< 0,7-4,2

Também Daza *et al.* (1998), utilizaram o ^{137}Cs para datação de sedimentos intermarés presentes na Ria de Aveiro (Portugal) (Tabela 5).

Tabela 5 - Atividade específica em ^{137}Cs detetada em estudos de datação de sedimentos intermarés presentes na Ria de Aveiro (Portugal) (Daza *et al.*, 1998).

Intervalos de tempo	Atividade específica ^{137}Cs $\mu\text{Bq/g}$
1950-1960	57-73
1960-1970	884
1970-1980	280
1980-1996	365

Através da análise da Tabela 5, pode verificar-se que a partir de 1960 os níveis de atividade em ^{137}Cs detetados foram bastante mais elevados do que no primeiro período.

Este aspeto poderá estar relacionado com o aumento das atividades antropogénicas responsáveis pela libertação de ^{137}Cs para o ambiente.

Os resultados obtidos por Bobos e Rocha (2006), Duarte *et al.* (2013) e por Daza *et al.* (1998) serão abordados no ponto 4.6. “Estudo comparativo com trabalhos desenvolvidos em Portugal”.

A distribuição do ^{137}Cs ao longo da zona costeira apresenta-se de forma sintética na Figura 10.

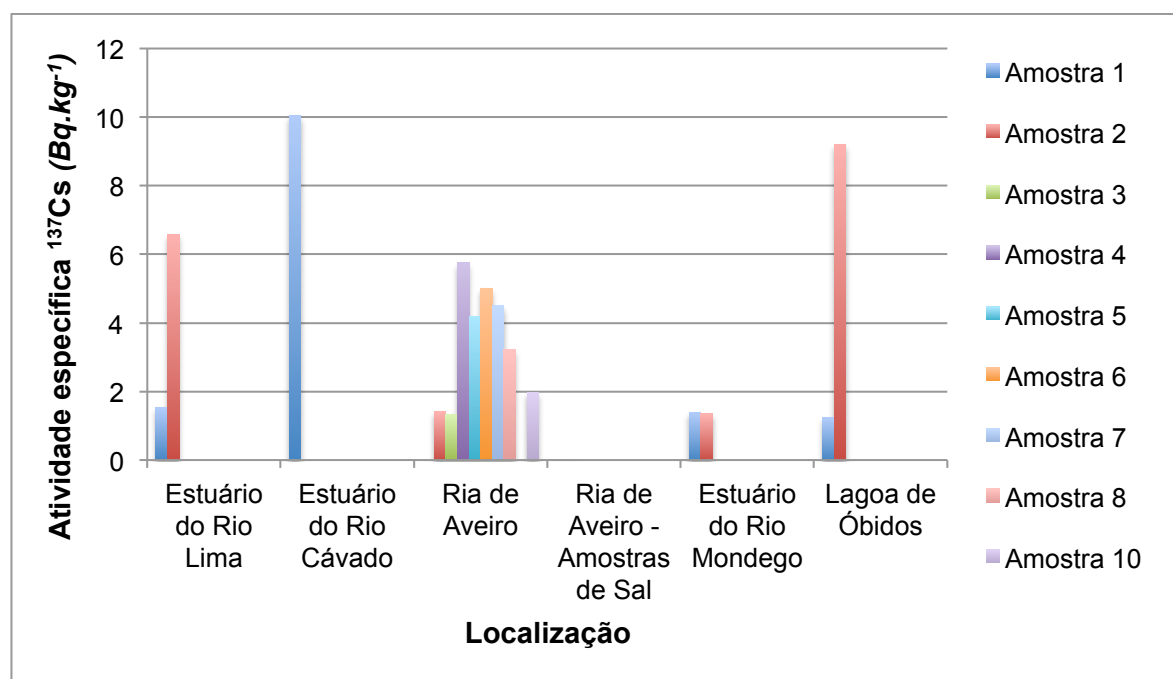


Figura 10 - Distribuição do ^{137}Cs nas zonas lagunares e estuarinas do norte e centro do litoral de Portugal.

4.3. Dispersão de ^{137}Cs ao longo das zonas costeiras

Os estuários são sistemas extremamente dinâmicos, que se movem e mudam constantemente em resposta aos ventos, às marés e ao escoamento do rio, daí que a compreensão do transporte e destino de poluentes nestes sistemas, requer um conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que neles ocorrem, além das propriedades dos próprios contaminantes.

A hidrodinâmica é a principal força motriz no transporte de substâncias químicas (poluentes, nutrientes), biológicas (fitoplâncton, zooplâncton) e geológicas (sedimentos) num estuário.

O movimento da água num estuário é influenciado pela descarga fluvial a montante e pela maré na fronteira oceânica. A água salgada, mais densa, entra no estuário em direção a montante, ‘mergulhando’ por debaixo da corrente de água doce proveniente do rio. Observa-se uma estratificação vertical para estuários parcialmente ou bem misturados

em termos de salinidade, que tende a ser destruída pela turbulência gerada pela maré. Por isso, nessas áreas é difícil encontrar radionuclídeos antropogénicos.

Os sedimentos que se encontram nas zonas estuarinas ou sistemas lagunares caracterizam-se na maioria dos sítios estudados, pela presença de um material arenoso eólico, sem capacidade de fixar os radionuclídeos antropogénicos.

4.4. Mecanismos de transporte e fixação do ^{137}Cs

4.4.1. Transporte do ^{137}Cs

O Césio pertence ao grupo dos metais alcalinos e apresenta apenas um estado de oxidação: o catião Cs^+ . Este elemento possui 31 isótopos, mas apenas o ^{133}Cs é estável. Relativamente ao ^{137}Cs , isótopo radioativo do Césio, está entre os mais problemáticos produtos de fissão nuclear, devido à sua alta mobilidade na natureza, uma vez que é bastante solúvel na água. É importante reter que, enquanto o isótopo estável ^{133}Cs existe naturalmente, o isótopo radioativo ^{137}Cs , é resultante de atividades antropogénicas.

Além da própria hidrodinâmica, que tem um papel forte na dispersão dos radionuclídeos antropogénicos, as zonas de interface continente–oceano apresentam uma dinâmica muito complicada devido ao impacte entre as correntes atmosféricas e continentais, que apresentam uma particularidade física própria no transporte das partículas coloidais. A água da evapotranspiração que complexa na maioria dos casos os radionuclídeos antropogénicos, atinge um certo nível da atmosfera em que se condensa, formando gotículas que permanecem em suspensão na atmosfera sob a forma de nuvens. As nuvens transportam os radionuclídeos antropogénicos a uma distância grande até ao momento em que ocorre o fracionamento dos isótopos de oxigénio.

Relativamente ao acidente nuclear de 1986 que decorreu na Ucrânia (Chernobyl), a Agência Europeia de Energia Atómica elaborou uma mapa representativo do transporte do ^{137}Cs na Europa (Figura 11).



Figura 11 - Transporte do ^{137}Cs após o acidente de Chernobyl (Ucrânia) (1986) (UNSCEAR, 2012).

As correntes continentais tiveram um papel fundamental na dispersão dos radionuclídeos antropogénicos. Por exemplo, ao nível da Europa encontra-se publicado, pela UNSCEAR, um mapa com a dispersão do ^{137}Cs após o acidente nuclear de Chernobyl (Figura 12), baseado na Figura 11.

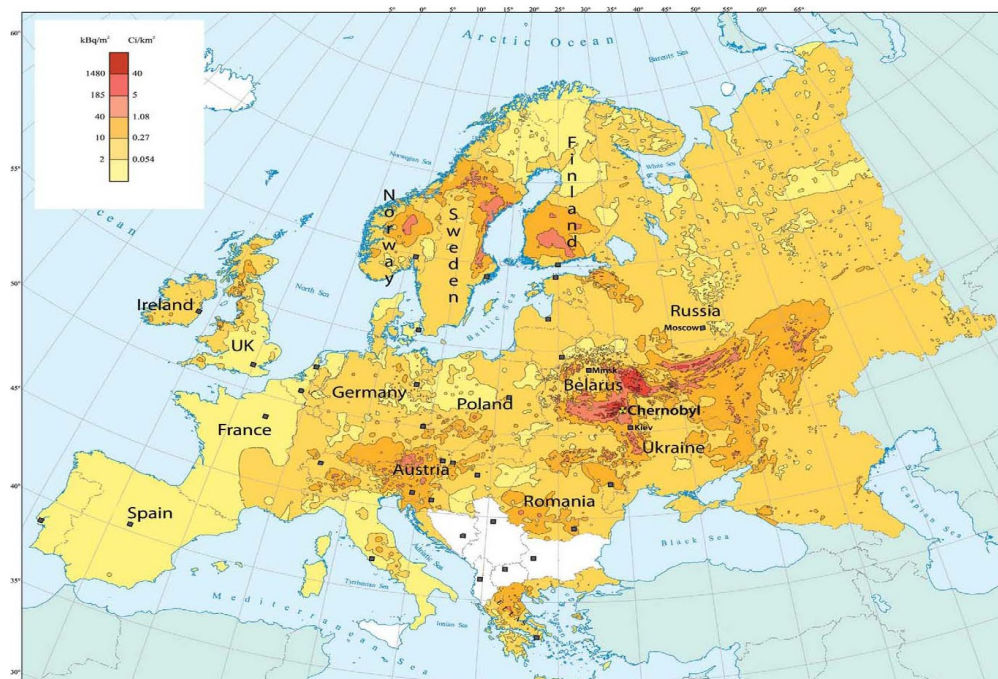


Figura 12 - Deposição do ^{137}Cs na Europa, após o acidente da central nuclear de Chernobyl (Ucrânia) (1986) (concentração de ^{137}Cs em kBq/m^2) (UNSCEAR, 2012).

Segundo Strode *et al.* (2012), a distribuição e deposição do ^{137}Cs à escala mundial são apresentadas na Figura 13.

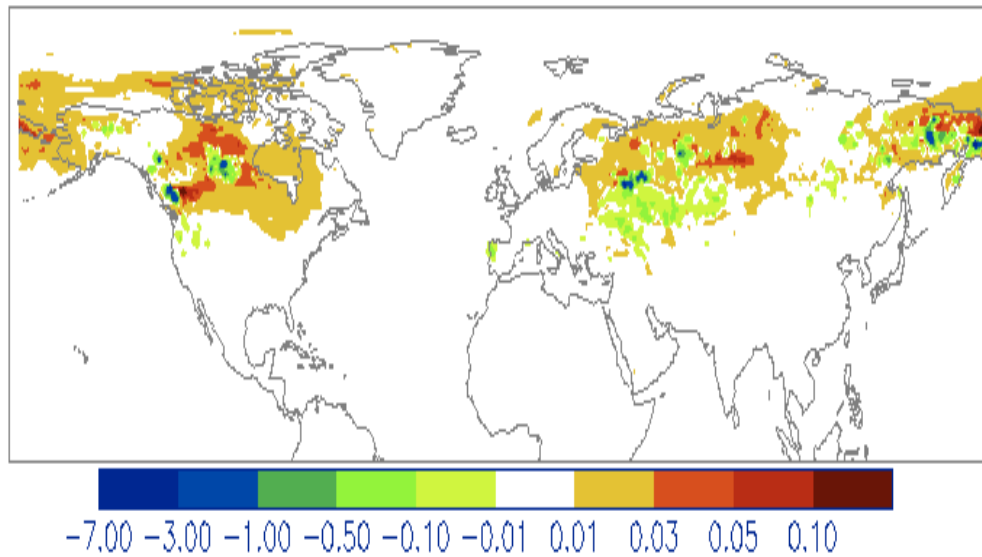


Figura 13 - Distribuição da deposição do ^{137}Cs à escala mundial (concentração de ^{137}Cs em kBq/m^2) (Strode *et al.*, 2012).

Como é possível verificar na Figura 13, a distribuição de ^{137}Cs está fortemente concentrada no hemisfério norte, onde se situa a maior parte dos países industrializados que possuem centrais nucleares, essencialmente nos E.U.A., países do continente Europeu e no Japão. Foi também no hemisfério norte que foram realizados em grande escala os testes com armas nucleares nos anos 60. Outro aspeto que se pode reter através da visualização deste mapa é a forte presença do ^{137}Cs nos locais onde ocorreram os grandes acidentes em centrais nucleares, como por exemplo em Chernobyl (Ucrânia), Three Mile Island (E.U.A.) e em Fukushima (Japão).

4.4.2. Fixação do ^{137}Cs em minerais argilosos e na matéria orgânica

Os minerais de argila são um dos mais importantes constituintes de solos e sedimentos superficiais que, por esse facto, interagem com soluções aquosas naturais e/ou contaminadas, sendo também um dos agentes responsáveis pela adsorção e fixação de metais de transição e outros contaminantes. Os minerais argilosos apresentam estruturas di-, tri- ou tetra-estratificadas. A estrutura dos filossilicatos possui algumas características peculiares que os tornam particularmente importantes nos processos geoquímicos superficiais.

O céσιο apresenta uma reduzida mobilidade na maioria dos solos. Os estudos de perfis de solo, efetuados ao longo de vários anos de deposição deste elemento, evidenciam que a sua presença se situa, essencialmente, nas camadas superiores dos solos. Em solos que apresentem um reduzido teor de matéria orgânica, a partição solo-solução do catião

Cs^+ é controlada por mecanismos de troca iónica (Poinssot *et al.*, 1999), característica da montmorillonite que apresenta nos bordos os FES (frayed edge sites). Os FES desempenham um papel extremamente importante na fixação seletiva do Cs (Colle *et al.*, 2005). Existem também outros sítios específicos na estrutura dos filossilicatos que podem aprisionar o Cs de forma irreversível.

A mobilidade de ^{137}Cs nos solos é dependente do pH, Eh, cristaloquímica dos minerais argilosos e matéria orgânica. A estrutura cristaloquímica da mica apresenta uma seletividade preferencial para alguns catiões: K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

A adsorção de Cs em filossilicatos (ilite e esmectite) depende de tipo dos locais de adsorção presentes em cada estrutura lamelar, por exemplo: da existência de locais de troca superficial (RES), locais intercamadas junto dos bordos dos cristais (FES) e locais presentes no espaço entre camadas (HAS).

Os pontos com elevada afinidade (HAS) apresentam uma maior seletividade para concentrações mais baixas em cézio, quando comparados com os FES, sendo por isso ocupados em primeiro lugar. Os HAS representam 0,5 a 10% dos FES (Madruga *et al.*, 2002).

Os FES são altamente seletivos para o Cs^+ e para o K^+ , em sistemas naturais, uma vez que estes catiões apresentam baixa energia de hidratação. Catiões monovalentes de baixa energia de hidratação (Cs^+ , K^+ , NH_4^+) podem provocar o colapso das camadas expandidas, levando à fixação destes catiões nos sítios entre camadas, o que resulta numa redução da sua mobilidade e biodisponibilidade. Contrariamente, catiões bivalentes com elevada energia de hidratação (Ca^{2+} , Mg^{2+}) provocam expansão das camadas e, portanto, não são seletivamente adsorvidos nos FES (Sawhney, 1970; Cremers *et al.*, 1988; Madruga & Cremers, 1997; Bradbury & Bayens, 2000; Seaman *et al.*, 2001; Joussein *et al.*, 2004) (Van Loon *et al.*, 2009) (Figura 14).

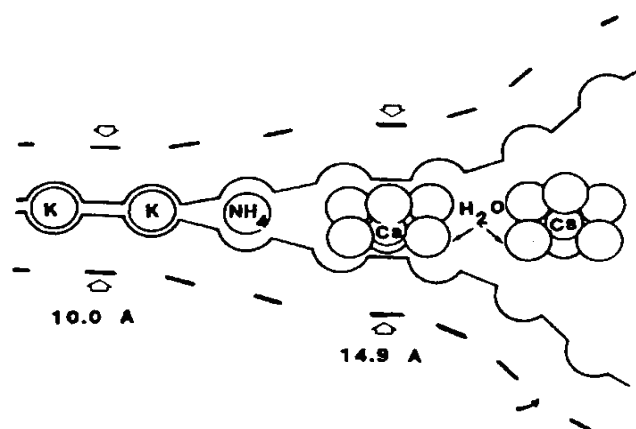


Figura 14 - Representação pormenorizada dos HAS, FES e RES nos minerais filossilicatos, resultante do produto de alteração parcial no interior do mineral. Localização dos íons K^+ , NH_4^+ e dos íons hidratados Ca^{2+} (De Preter *et al.*, 1991).

Foi também demonstrado que uma fração importante do Cs^+ é irreversivelmente retida no substrato (Madruga *et al.*, 1993), após um curto período de tempo, dependendo a fração retida, do número de sítios de adsorção específica e, conseqüentemente, do conteúdo do substrato em minerais de argila.

A capacidade de adsorção do Cs^+ num determinado material geológico, depende das concentrações relativas de alguns minerais de argila, como a esmectite/vermiculite e a mica/ilite que são, respetivamente, os principais contribuintes dos RES e dos FES. Apesar da dependência relativamente aos filossilicatos, a adsorção do Cs^+ está também fortemente correlacionada com a capacidade de troca catiónica (CEC) (Zachara *et al.*, 2002).

Os fatores que exercem maior influência no coeficiente de partição do céσιο e na troca catiónica são: a capacidade de troca iónica, o teor em minerais argilosos, a concentração de Cs e as quantidades de iões competidores (K^+ e NH_4^+) (Staunton & Roubad, 1997) (Colle *et al.*, 2005).

O Cs pode também fixar-se de forma não específica, nas superfícies planares dos minerais argilosos ou em locais de fixação da matéria orgânica. As relações entre a adsorção de céσιο e a matéria orgânica são bastante complexas. A presença no solo de pequenas quantidades de minerais argilosos é suficiente para que os mecanismos de adsorção sejam controlados pelos locais específicos de fixação das argilas (Rigol *et al.*, 2002).

No entanto, um estudo realizado no sentido de explicar o papel da matéria orgânica na adsorção do ^{137}Cs nos solos, revelou que a adição de matéria orgânica a minerais argilosos de referência diminui a sua capacidade de imobilização. Desta forma, solos ricos em matéria orgânica, ao terem uma baixa capacidade de imobilização do ^{137}Cs , vão permitir que este fique disponível para as plantas e outros seres vivos (Staunton *et al.*, 2002).

Em ecossistemas de água doce, a forma dissolvida dominante de céσιο é o Cs^+ . Num curso de água, os isótopos radioativos de céσιο são adicionados à espécie estável, podendo originar uma alteração na concentração de $0,004\text{--}2\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ para uma média de $0,05\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ (Coughtrey & Thorne, 1983). Dentro dos valores habituais de pH- E_H das águas doces, o céσιο forma complexos minerais de importante solubilidade, mas não interage de forma significativa com os ligandos orgânicos dissolvidos, como é o caso das substâncias húmicas. O céσιο pode integrar as frações coloidais apenas por adsorção a colóides de minerais argilosos, por exemplo. Nos sedimentos de sistemas aquáticos de água doce, a mobilidade do céσιο, definida pela força das ligações, pela cinética e pela reversibilidade do processo de adsorção, é determinada pela sua elevada afinidade aos minerais argilosos dos sólidos em suspensão e dos sedimentos. Uma vez que a sua forma predominante é o catião Cs^+ , o mecanismo principal de adsorção do céσιο nestas situações é a troca iónica, principalmente com minerais argilosos, mais particularmente com a ilite, mas também com

carbonatos e oxi/hidróxidos. Esta cinética de fixação do cézio às partículas em suspensão e aos sedimentos, bem como as quantidades, não é diretamente afetada por variações de pH ou do oxigénio dissolvido, mas é função de diversos parâmetros ambientais, como o tamanho da partícula, o tempo de contato, a concentração de sólidos em suspensão, a concentração de iões dissolvidos na água, a presença de fitoplâncton, microrganismos e de comunidades de algas betónicas ou macrófitas (Garnier-Laplace *et al.*, 2000).

Em sistemas aquáticos marinhos, o ^{137}Cs apresenta uma elevada solubilidade. A sua medição nestas águas é bastante fácil, através da técnica de espectrometria gama, daí ser sistematicamente utilizado como marcador de massas de água nos últimos 30 anos (Colle *et al.*, 2005). O ^{137}Cs em águas oceânicas apresenta concentrações superficiais de aproximadamente $0,1 \text{ Bq.m}^{-3}$ no sul do Oceano Pacífico e de 5 Bq.m^{-3} no Oceano Ártico (IAEA, 2005). Em águas de profundidade as concentrações são, geralmente, inferiores aos limites de deteção.

A migração do ^{137}Cs para a biosfera e a sua consequente biodisponibilidade dependem, essencialmente, dos mecanismos de adsorção dos minerais argilosos e da matéria orgânica. Locais de interface oceano-continente, como é o caso dos estuários e sistemas lagunares, são locais propícios à deposição de radionuclidos (Bobos & Rocha, 2006).

Em 2002, foi realizado um estudo relativo à distribuição de radionuclidos antropogénicos em sedimentos marinhos, com ênfase na área próxima da ilha de Spitsbergen-Bear (Noruega). Neste estudo, foi efetuada previamente a análise mineralógica dos sedimentos, tendo sido identificados os minerais argilosos ilite, caulinite e esmectite. Os resultados revelaram que a concentração de ^{137}Cs aumentava com o aumento da percentagem de partículas argilosas nos sedimentos, isto para sedimentos de superfície. Por outro lado, nos sedimentos recolhidos em maior profundidade, não pareceu existir correlação entre o conteúdo de partículas argilosas e a concentração de ^{137}Cs (Heldal *et al.*, 2002).

Bobos e Rocha (2006), através da realização de um estudo sobre a dispersão e fixação na “Ria de Aveiro”, testaram a adsorção de Cs^+ para grãos de mica finos e para frações $< 2 \mu\text{m}$ com grandes quantidades de ilite e esmectite. Os resultados revelaram que foram adsorvidas maiores quantidades de Cs^+ nos locais de troca das micas, do que na ilite e na esmectite. O coeficiente de seletividade é maior nas micas do que na esmectite, apesar da sua baixa capacidade de troca catiónica. A diferença na capacidade de troca catiónica entre a ilite e a esmectite é menos evidenciada. Este estudo também revelou que maiores quantidades de Cs^+ ficam em solução quando existem sedimentos ricos em esmectite. A caulinite e a clorite adsorvem menos Cs^+ que a ilite. A presença de impurezas como quartzo, carbonatos e feldspatos associados à ilite, reduzem a afinidade para o Cs^+ .

Resumindo, este estudo revelou que um aumento de minerais micáceos na solução, provoca um aumento da retenção de ^{137}Cs . Foram detetados valores mais elevados de ^{137}Cs à superfície, o que comprova mais uma vez a restrição da mobilidade deste contaminante por parte dos minerais argilosos (Bobos & Rocha, 2006). Através da análise dos resultados deste estudo pode referir-se que, neste tipo de sistemas lagunares e estuarinos, a composição da solução do solo, bem como a sua constituição em termos de mineralogia é extremamente importante. Quando estamos na presença de solos arenosos, onde há uma forte composição de quartzos e feldspatos, o ^{137}Cs tem uma elevada mobilidade, uma vez que estes minerais possuem uma baixa capacidade de adsorção. Por outro lado, em solos com minerais argilosos, com uma grande capacidade de adsorção, seja pela presença de FES ou pela capacidade de troca catiónica, o ^{137}Cs é fortemente retido, apresentando uma reduzida mobilidade, o que faz com que a sua presença seja mais evidente nas camadas superiores do solo.

4.5. Implicações Ambientais

O céσιο ocorre naturalmente no ambiente, principalmente como resultado da erosão de rochas e minerais, podendo também ser libertado para a atmosfera, água e para o solo. Os isótopos radioativos do céσιο, como é o caso do ^{137}Cs , são libertados para o ambiente como resultado de ações antropogénicas, tais como a realização de testes nucleares, acidentes nucleares ou pela produção de resíduos radioativos. A sua concentração no ambiente apenas pode vir a decrescer devido ao decaimento radioativo. O ^{137}Cs tem um período de semi-vida de 30 anos.

Como resultado das ações antropogénicas, áreas extensas, um pouco por todo o mundo, têm sido afetadas pela presença do radiocésio. Na atmosfera, o ^{137}Cs pode ser transportado para longas distâncias, até que seja posteriormente depositado, através da precipitação. Na água, este contaminante é bastante solúvel, formando facilmente complexos com outros constituintes em solução. No solo, o radiocésio é facilmente fixado, sobretudo através da adsorção por minerais argilosos, pelo que dificilmente atinge os aquíferos, sendo frequentemente encontrado em estratos superficiais do solo. A fixação do radiocésio às partículas do solo faz com que dificilmente esteja biodisponível para a absorção radicular por parte das plantas. Contudo, quando depositado nas folhas, pode ser facilmente absorvido (Lenntech, 2013).

O ^{137}Cs é classificado como um poluente de elevada persistência ambiental, estando sujeito a processos de bioacumulação e biotransferência, sendo acumulado nos tecidos dos organismos vivos, e posteriormente transferido ao longo da cadeia alimentar. A presença do

^{137}Cs nas cadeias alimentares é muitas das vezes a via de transferência deste radionuclido para o homem, sendo a via ecológica pastagem → vaca → leite → homem, a que mais contribui para a presença de ^{137}Cs na dieta humana (Washington State Department of Health, 2003). Em cadeias alimentares de ecossistemas aquáticos foi demonstrado que o ^{137}Cs sofre biotransferência (Peterson *et al.*, 2007).

O ^{137}Cs sofre decaimento radioativo, emitindo partículas β e radiação gama de elevada energia, pelo que o seu efeito ionizante extremamente forte tem a capacidade de alterar os tecidos de organismos vivos, bem como provocar alteração ao nível do DNA. Efeitos ao nível do DNA podem ser transmitidos por várias gerações, pelo que este aspeto representa mais um dos grandes perigos do radiocésio.

Relativamente ao ser humano, o radiocésio pode entrar em contacto com o organismo através da alimentação, daí os processos de transferência ao longo de cadeias alimentares representarem um grave problema, através da ingestão de água de consumo e da inalação de ar contaminado. Nos organismo humano, bem como em outros seres vivos, o cézio tem um comportamento e dinâmica semelhante ao potássio, distribuindo-se uniformemente por todo o corpo, mas com maior índice de deposição nos músculos e nos ossos (Washington State Department of Health, 2003). A absorção gastrointestinal através da alimentação ou da água é a principal fonte de deposição interna de cézio na população em geral (Peterson *et al.*, 2007).

A contaminação ambiental pelo radiocésio, bem como por outro radionuclidos está sempre relacionada com os efeitos tóxicos relativamente a todos os organismos vivos, incluindo o homem. Onde quer que seja depositado, o ^{137}Cs ao entrar em contacto com as plantas ou animais, é imediatamente introduzido nas cadeias alimentares e, devido à sua elevada persistência ambiental, susceptibilidade a processos de bioacumulação e biotransferência, bem como devido à sua elevada capacidade ionizante, vai originar um conjunto de efeitos toxicológicos em todos os organismos com que mantiver contato. Estes efeitos, tal como já foi referido, podem manifestar-se ao longo de gerações, uma vez que o ^{137}Cs tem a capacidade de provocar efeitos ao nível do DNA. É importante referir que o ^{137}Cs tem efeitos toxicológicos relacionados com o aumento da incidência de cancro.

Relativamente aos acidentes nucleares, que têm sido dos mais importantes contribuintes para a presença do radiocésio no ambiente, retratam exatamente este cenário, notando-se elevadas concentrações de ^{137}Cs em alimentos, elevada deposição nos solos, que levou à contaminação de florestas e culturas agrícolas e, como consequência, à contaminação de todos os animais em contacto com estes meios. Ao existirem concentrações elevadas de ^{137}Cs nos alimentos, muitos animais, bem como o homem, foram afetados, sendo que este tipo de acontecimentos representam um grave problema de saúde pública. Além destes aspetos, pode ainda acrescentar-se os efeitos causados pela

presença do ^{137}Cs na atmosfera e na água de consumo, uma vez que este tipo de acidentes foi responsável pela contaminação de vastas áreas, um pouco por todo o mundo (IAEA, 2008).

No que diz respeito à capacidade ionizante da radiação emitida pelo ^{137}Cs , a propriedade mais importante deste aspeto é a sua capacidade em penetrar a matéria. Uma vez que a radiação ionizante emitida pelo radiocésio é de elevada energia, maior será a profundidade e penetração na matéria. Neste sentido, esta capacidade ionizante do radiocésio faz com que tenha efeitos biológicos negativos nos tecidos vivos. Ao nível do DNA, estes efeitos ocorrem quando a radiação penetra nas células, formando radicais livres, que são extremamente reativos e têm a capacidade de alterar as moléculas das células. Um outro modo em que o DNA pode ser alterado é através da incidência direta da radiação ionizante nas moléculas de DNA, induzindo a alterações.

São precisamente estas alterações que estão na origem da permanência de efeitos intergeracionais e no aumento da incidência de casos de cancro. A radiação ionizante pode ainda ter efeitos ao nível do feto, em mulheres grávidas e originar disfunções noutros órgãos e sistemas, ao nível da saúde humana (IAEA, 2004).

Um outro problema ambiental originado pelo ^{137}Cs e por outros radionuclídeos é a sua presença em resíduos radioativos. A gravidade deste problema reside no facto de os resíduos radioativos necessitarem de locais adequadamente equipados, em termos de proteção, no que diz respeito ao seu acondicionamento. É necessária a construção de barreiras protetoras, de forma a que estes resíduos não tenham qualquer tipo de contato com a área envolvente. Só deste modo é possível evitar a contaminação ambiental (IAEA, 2004).

Resumindo, o ^{137}Cs é um radionuclídeo que representa uma grande ameaça para o meio ambiente, devido às suas características em termos de mobilidade e por poder estar presente em diversos meios. Ao entrar em contato com os organismos vivos tem a capacidade de induzir a alterações biológicas em plantas e animais, bem como no homem, acumulando-se nos tecidos vivos e podendo transferir-se ao longo das cadeias alimentares, representando, desta forma, um grave problema de saúde pública e ambiental.

4.6. Estudo comparativo com trabalhos desenvolvidos em Portugal

Em 2006 foi publicado um estudo, realizado por Bobos e Rocha, sobre a dispersão e fixação de ^{137}Cs em sedimentos recolhidos no sistema lagunar da Ria de Aveiro, Portugal. Neste estudo, os autores testaram a adsorção de Cs^+ para grãos de mica finos e para frações $< 2 \mu\text{m}$ com grandes quantidades de ilite e esmectite. Os resultados revelaram que

foram adsorvidas maiores quantidades de Cs^+ nos pontos de troca das micas, do que na ilite e na esmectite. O coeficiente seletivo é mais forte nas micas do que na esmectite, apesar da sua baixa capacidade de troca catiónica. A diferença na capacidade de troca catiónica entre a ilite e a esmectite é menos evidenciada. Este estudo também revelou que maiores quantidades de Cs^+ ficam em solução quando existem sedimentos ricos em esmectite. A caulinite e a clorite adsorvem menos Cs^+ que a ilite. A presença de impurezas como quartzo, carbonatos e feldspatos associados à ilite, está associada a uma reduzida afinidade para o Cs^+ . Resumindo, este estudo revelou que um aumento de minerais micáceos na solução aumentam a retenção de ^{137}Cs . Foram detetados valores mais elevados de ^{137}Cs à superfície, o que comprova mais uma vez a restrição da mobilidade deste contaminante por parte dos minerais argilosos. Nas amostras de argilas silticas ($< 38 \mu\text{m}$), foram detetadas concentrações elevadas de ^{137}Cs , de aproximadamente $3,9 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (30 cm de profundidade, zona leste da Ria de Aveiro), enquanto que nas amostras recolhidas a menos de 20 cm de profundidade os valores de concentração de ^{137}Cs variaram entre $3,2$ e $3,6 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Nas frações $< 64 \mu\text{m}$ colhidas a profundidade inferior a 20 cm, a concentração de ^{137}Cs variava entre $3,1$ e $3,3 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Nas amostras colhidas a profundidades entre 5 e 10 cm, a concentração detetada variou entre $2,9$ e $3,1 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Nas frações ricas em esmectite a concentração de ^{137}Cs detetada foi de $2,9 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (Tabela 3). Amostras de solos arenosos e siltosos, colhidas na zona oeste da zona lagunar, apresentaram uma concentração abaixo do limite mínimo de deteção ($0,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$). Neste estudo, são também referidos os valores de ^{137}Cs medidos em Portugal, depois do acidente de Chernobyl, estimados por Sagerstahl (1991), situando-se à volta de $0,012 \text{ kBq.m}^{-2}$. O radiocésio tem uma grande utilidade em termos de datação de taxas de sedimentação recentes e de idades de núcleos contaminados. Assim, no trabalho efetuado por Bobos e Rocha (2006), são ainda referidos os resultados de alguns estudos de datação do ^{137}Cs em sedimentos da zona lagunar da Ria de Aveiro (Tabela 5) (Daza *et al.*, 1998), através dos quais foram estabelecidos quatro intervalos hipotéticos correspondentes aos anos 50 ($^{137}\text{Cs} = 57\text{-}73 \mu\text{Bq/g}$), aos anos 60 ($^{137}\text{Cs} = 884 \mu\text{Bq/g}$), aos anos 70 ($^{137}\text{Cs} = 280 \mu\text{Bq/g}$) e aos anos entre 1980 e 1996 ($^{137}\text{Cs} = 365 \mu\text{Bq/g}$). Baseando-se nestes resultados, os autores estimaram a taxa de sedimentação neste sistema intermarés como sendo de aproximadamente $0,6 \text{ cm.ano}^{-1}$ (Bobos & Rocha, 2006).

Em 2008, foi publicado um estudo sobre a monitorização da radioatividade ambiental em Portugal. Neste artigo constam alguns resultados de medições representativos, onde está incluído o ^{137}Cs . No que diz respeito às águas de superfície, o radiocésio tem apresentado ao longo dos anos uma concentração reduzida e geralmente abaixo do valor de AMD, sendo aproximadamente $0,3 \text{ mBq.L}^{-1}$. É ainda apresentado um valor para o conteúdo de ^{137}Cs na dieta alimentar e no leite, sendo este também inferior ao

valor de AMD ($0,1-0,3 \text{ Bq.kg}^{-1}$). Este estudo conclui da não existência de substâncias radioativas a concentrações que possam representar um perigo, do ponto de vista radiológico, para o ambiente e para a população portuguesa (Madruga, 2008).

Em 2009, foi publicado um estudo pela EDP Sciences, que fez a sumarização e análise das concentrações de radionuclídeos na água de superfície, sedimentos e peixe do Rio Tejo, entre 2001 e 2005, tendo em conta que, em Espanha, este rio recebe descargas de três centrais nucleares. Os resultados obtidos para a atividade de ^{137}Cs na água de superfície foram extremamente baixos, na ordem de magnitude da radiação de fundo. No caso dos peixes, a atividade foi também abaixo da AMD. Por último, no que diz respeito aos sedimentos, foi possível observar que as concentrações de ^{137}Cs aumentavam com a diminuição do tamanho do grão dos sedimentos. Este estudo também mostrou que no rio Tejo, os níveis de radioatividade, incluindo o ^{137}Cs , são baixos, estando de acordo com os valores habituais em rios portugueses (Madruga *et al.*, 2009).

Como resultado do acidente na central nuclear de Fukushima Daiichi, em Março de 2011, foram libertados para a atmosfera, segundo o governo Japonês e a IAEA, à volta de $1,5 \times 10^{17} \text{ Bq}$ de ^{131}I e $1,2 \times 10^{16} \text{ Bq}$ de ^{137}Cs . A quantidade total de radiação descarregada no oceano deverá ter sido à volta de $4,7 \times 10^{15} \text{ Bq}$. Alguns radionuclídeos artificiais, incluindo o ^{137}Cs , foram detetados na atmosfera no Japão e na costa oeste dos Estados Unidos da América, tendo sido posteriormente transportados pelas correntes atmosféricas, através do norte do Oceano Atlântico, tendo atingido a Europa. Em Portugal, a radioatividade na atmosfera, é continuamente monitorizada através de uma estação de monitorização de aerossóis, de elevado volume, instalada no Campus Tecnológico e Nuclear em Sacavém, tendo-se intensificado a amostragem dos aerossóis nos dias e semanas após o acidente. Um artigo publicado em 2012, mostrou os resultados destas medições onde, além de outros radionuclídeos, foi também detetada a presença de ^{137}Cs , no entanto em concentrações muito baixas (concentração máxima à volta de $\mu\text{Bq.m}^3$). Ainda relativamente à deposição no solo, a concentração detetada para o ^{137}Cs , foi de $0,62 \pm 0,12 \text{ Bq.m}^{-2}$. Esta concentração é relativa a um período de uma semana após a passagem da corrente atmosférica contaminada com material radioativo, proveniente do acidente nuclear em Fukushima. Nas semanas seguintes não foram detetadas outras deposições de material radioativo. Esta publicação aponta ainda para a presença, anterior ao acidente de Fukushima, de ^{137}Cs nos solos um pouco por todo o país, como resultado, principalmente da realização de testes nucleares no anos 60 e do desastre nuclear de Chernobyl em Abril de 1986, uma vez que se trata de um radionuclídeo com elevada persistência ambiental (período de semi-vida de 30 anos). Desta forma, concluiu-se que a atividade de ^{137}Cs proveniente de Fukushima e depositado nos solos daquela área, representa $1,6 \times 10^{-2} \%$ do inventário de Cs anteriormente existente, ou seja, no que diz respeito a este radionuclídeo, o acidente nuclear

em Fukushima, não provocou um aumento significativo na concentração de ^{137}Cs nos solos em Lisboa nem em outras regiões do país (Carvalho *et al.*, 2012). Relativamente a este estudo, no que diz respeito à concentração de ^{137}Cs detetada na atmosfera não é possível estabelecer uma relação direta com o presente estudo, uma vez que as concentrações dizem respeito a meios diferentes (atmosfera/solo). No entanto, tendo em conta a percentagem que, segundo o artigo de Carvalho *et al.* (2012), a quantidade de ^{137}Cs depositada proveniente de Fukushima (Japão) representa no inventário nacional de ^{137}Cs , é possível aferir que foi um acontecimento que não apresentou uma grande preponderância nas concentrações de radiocésio nos solos em Portugal, uma vez que não contribuiu com um aumento significativo da sua concentração.

Mais recentemente, Duarte *et al.* (2013) publicaram alguns resultados de atividade em ^{137}Cs (Tabela 4), num estudo sobre as características radiológicas e geoquímicas de um maciço ultramáfico no nordeste de Portugal. Estes resultados, apesar de terem uma grande variabilidade, apresentam elevados níveis de atividade em ^{137}Cs , fortemente relacionados com a presença de minerais argilosos, aspeto que comprova mais uma vez o potencial desta classe de minerais em termos de adsorção do ^{137}Cs . Outro aspeto visualizado neste estudo é o decréscimo da atividade em ^{137}Cs com a profundidade.

V. Conclusões

Com a realização do presente trabalho conseguiu-se detetar níveis de atividade em ^{137}Cs nas zonas estuarinas e lagunares do norte e centro de Portugal, mais concretamente nos estuários dos rios Lima, Cávado e Mondego e ainda nas zonas lagunares da Ria de Aveiro e da Lagoa de Óbidos.

Como foi possível visualizar através dos resultados obtidos, os níveis mais elevados de atividade em ^{137}Cs foram detetados no estuário do Rio Cávado. No estuário do Rio Lima há uma grande variabilidade entre as duas amostras analisadas, bem como entre as amostras recolhidas na Ria de Aveiro. No estuário do Rio Mondego, os níveis de atividade em ^{137}Cs foram reduzidos, em comparação com os níveis detetados nos restantes locais. No que diz respeito à zona lagunar da Lagoa de Óbidos, foram detetadas diferenças nos níveis de atividade em ^{137}Cs entre as amostras recolhidas. Estas variações dentro dos mesmo local e entre os diferentes locais de amostragem poderão ser explicadas tendo por base as características de cada amostra, mais especificamente, em termos de mineralogia, e também a própria dinâmica de cada um dos locais de amostragem.

No solo, o ^{137}Cs encontra-se muito frequentemente associado aos minerais argilosos que apresentam uma grande capacidade de adsorção e fixação deste radionuclido, daí amostras que possuam como característica um elevado teor em minerais argilosos, apresentarem maiores níveis de atividade de ^{137}Cs . Por outro lado, a matéria orgânica, apesar de diminuir a capacidade dos minerais argilosos em fixar o ^{137}Cs , também apresenta um grande potencial, em termos de capacidade de adsorção deste radionuclido. Neste sentido, pode concluir-se que o ^{137}Cs é imobilizado em maior escala em solos com um elevado teor em minerais argilosos ou matéria orgânica. Além disto, o ^{137}Cs parece não poder ser usado como marcador de sedimentação, uma vez que a sua fixação no solo só irá suceder caso o solo em questão tenha essa capacidade, ou seja, sem a presença de minerais argilosos ou matéria orgânica, o ^{137}Cs será facilmente mobilizado.

O ^{137}Cs apresenta um mecanismo em muito semelhante ao do catião K^+ , sendo, por este motivo, facilmente transferido para as cadeias alimentares. É conhecido como um radionuclido de elevada persistência ambiental, estando sujeito a processos de bioacumulação e biotransferência. Assim, tendo em conta estas características e a sua radiotoxicidade, o ^{137}Cs tem a capacidade de contaminar ecossistemas durante longos períodos de tempo.

VI. Referências bibliográficas

- Andrade, E., Madruga, M., Bobos, I., Paiva, M., Maia, F., Mateus, A., *et al.* (2010). Characterization of Portuguese geomaterials, the clay component of rañas, as potential liners for low and intermediate radioactive disposal sites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286, 777-783.
- Bannink, D., & Van der Keur, H. (2011). Chernobyl: Chronology of a Disaster. 724.
- Bobos, I., & Rocha, F. (2006). Radiocaesium dispersion and fixation in the lagoon systems of "Ria de Aveiro", Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 367-372.
- Bradbury, M., & Bayens, B. (2000). A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hidrology*, 42, 141-163.
- Canberra. (2010). EUA.
- Carter, M., & Moghissi, A. (1977). *Three Decades of Nuclear Testing*. Pergamon Press, p. 17.
- Carvalho, F., Reis, M., Oliveira, J., Malta, M., & Silva, L. (2012). Radioactivity from Fukushima nuclear accident detected in Lisbon, Portugal. *Journal of Environmental Radioactivity*, 114, 152-156.
- Choppin, G., Liljenzin, J., & Rydberg, J. (1995). *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann.
- Colle, C., Adam, C., Garnier-Laplace, J., & Roussel-Debet, S. (2005). Fiche Radionucléide: Césium 137 et environnement. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. Direction de l'environnement et de l'intervention.
- Coughtrey, P., & Thorne, M. (1983). Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems: a critical review of data (Vol. 1). (Balkema, Ed.) Rotterdam.
- Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P., & Maes, A. (1988). Quantitative analysis of radicesium retention in soils. *Nature*, 335, pp. 247-249.
- Cullity, B. (1967). *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publish House.
- Cunha, A., Gouveia, A., & Marques, T. (2005). Espectrometria de raios gamma. *Física Experimental*, IV, 2.
- Daza, M., Quintana, B., Barba, P., Bernandes, C., & Corrochano, A. (1998). Uso del ¹³⁷Cs para la datación de sedimentos intermareales: Un ejemplo de la Ria de Aveiro (Portugal). *Geogaceta*, 24, 99-101.

- De Preter, P., Van Loon, L., Maes, A., & Cremers, A. (1991). Solid/liquid distribution of radiocaesium in boom clay: A quantitative interpretation. *Radiochim. Acta*, 52/53, 299-302.
- Duarte, P., Silva, L., Mateus, A., Araújo, M., Reis, M., Trindade, R., *et al.* (2013). Radiological and geochemical characteristics of an ultramafic massif (NE Portugal) regarding the site aptness to host a near surface repository for low and intermediate level radwaste. *Environmental Earth Sciences*, 68 (2), 547-557.
- Ewing, R. C., & Murukami, T. (2012). Fukushima Daiichi: More Than One Year Later. *Elements*, 181-182.
- Garnier-Laplace, J., Baudin, J., & Adam, C. (2000). Milieux aquatiques. In *Le Césium de l'environnement à l'homme* (pp. 111-125). EDP Sciences.
- Gilmore, G., & Hemingway, J. (1995). *Practical gamma-ray spectrometry*. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Hatton, R., Delaune, R., & Patrick, W. (1983). Sedimentation, accretion and subsidence in marshes of Barataria Basin, Louisiana. *Limnology and Oceanography*, 28, pp. 494-502.
- Heldal, H., Varskog, P., & Føyn, L. (2002). Distribution of selected anthropogenic radionuclides (^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{(239, 240)}\text{Pu}$ and ^{241}Am) in marine sediments with emphasis on the Spitsbergen-Bear Island area. *The Science of the Total Environment*, 293 ((1-3)), 233-245.
- IAEA. (2008). *Chernobyl: Looking Back to Go Forward*. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA. (2006). *Chernobyl's Legacy: Health, Environmental and Socio-Economic Impacts and Recommendations to the Governments of Belarus, the Russian Federation and Ukraine*. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA. (2004). *Radiation, People and the Environment*. Division of Radiation and Waste Safety, Vienna.
- IAEA. (2005). *Worldwide marine radioactivity studies (WOMARS) - radionuclide levels in oceans and seas*. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Jaakkola, T., Tolonen, K., Huttunen, P., & Leskinen, S. (1983). The use of fallout ^{137}Cs and $^{(239, 240)}\text{Pu}$ for dating of lake sediments. *Hydrobiology*, 109, pp. 15-19.
- Joussein, E., Kruyts, N., Righi, D., Petit, S., & Delvaux, B. (2004). Specific retention of radiocaesium in volcanic ash soils devoid of micaceous clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 68 (1), pp. 313-319.

- Le Matin. (14 de Julho de 2013). Nucléaire: Du césium de Mühleberg dans le lac de Bienne - Suisse - lematin.ch. Obtido em 26 de Julho de 2013, de <http://www.lematin.ch/suisse/geologues-trouvent-cesium-lac-bienne/story/16118821>.
- Lenntech. (Junho de 2013). Cesium (Cs) - Chemical properties, Health and Environmental Effects. (Lenntech) Obtido em 20 de Junho de 2013, de Lenntech - Water Treatment Solutions: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cs.htm>.
- Lynch, J., Meriwether, J., McKee, B., Vera-Herrera, F., & Twilley, R. (1989). Recent accretion in mangrove ecosystems based on ^{137}Cs and ^{210}Pb . *Estuaries*, 12, pp. 284-299.
- Madruga, M. (1993). Adsorption-desorption behaviour of radiocaesium and radiostrontium in sediments. PhD thesis, Katholieke University of Leuven, Belgium.
- Madruga, M. (2008). Environmental radioactivity monitoring in Portugal. *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 1639-1643.
- Madruga, M., & Cremers, A. (1997). Effect of ionic composition and temperature on the radiocaesium fixation in freshwater sediments. *Water, Air and Soil Pollution*, 99, 201-208.
- Madruga, M., Carvalho, F., Reis, M., Alves, J., Corisco, J., Trindade, R., *et al.* (2010). Programas de Monitorização Radiológica Ambiental. Internal Report UPSR. Série A, nº38/2011.
- Madruga, M., Konoplev, A., & Konopleva, I. (2002). Methodology improvement of radiocaesium sorption determinations on bottom sediments from Chernobyl contaminated areas. 37 (C1), pp. 243-248.
- Madruga, M., Sequeira, M., Silva, L., Lopes, I., Gomes, A., & Rodrigues, F. (2009). Radiological survey in Tejo River (Portugal). *Radioprotection*, 44 (5), 171-176.
- Mathieu, A., Korsakissok, I., Quélo, D., Groëll, J., Tombette, M., Didier, D., *et al.* (2012). Atmospheric Dispersion and Deposition of Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Elements*, 8, 195-200.
- Milan, C., Swenson, E., Turner, R., & Lee, J. (1995). Assessment of estimating sediment accumulation rates: Louisiana salt marshes. *Journal of Coastal Research*, 11, pp. 296-307.
- Nelson, G., & Reilly, D. (1991). Gamma-Ray Interactions with Matter. In D. Reilly, N. Ensslin, H. Smith, & S. Kreiner, *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials* (pp. 27 -42). Washington, DC, United States: Nuclear Regulatory Commission.
- Niedrée, B., Berns, A., Vereecken, H., & Burauel, P. (2013). Do Chernobyl-like contaminations with ^{137}Cs and ^{90}Sr affect the microbial community, the fungal

- biomass and the composition of soil organic matter in soil? (Elsevier, Ed.) *Journal of Environmental Radioactivity*, 118, 21-29.
- Olsen, C., Simpson, H., Peng, T., Bopp, F., & Trier, R. (1981). Sediment mixing and accumulation rate effects on radionuclide depth profiles in Hudson estuary sediments. *Journal Geophysical Research*, 86, pp. 11020-11028.
 - Peterson, J., MacDonell, M., Haroun, L., & Monette, F. (2007). Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated Areas. United States: Argonne National Laboratory - Environmental Science Division (EVS).
 - Poinssot, C., Baeyens, B., & Bradbury, M. (1999). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19/20), 3217-3227.
 - Ravichandran, M., Baskaran, M., Santschi, P., & Bianchi, T. (1995). Geochronology of sediments of Sabine-Neches estuary. *Texas Chem. Geol.*, 125, pp. 291-306.
 - Reis, M. (2007). A radioatividade no ambiente. *Gazeta de Física*, 30.
 - Rigol, A., Vidal, M., & Rauret, G. (2002). An overview of the effect of organic matter on soil-radiocaesium interaction: implications in root uptake. *Journal of Environmental Radioactivity*, 58 (2-3), 191-216.
 - Robbins, J., McCall, P., Fisher, J., & Krezoski, J. (1979). Effect of deposit feeders on migration of Cs-137 in lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 42, pp. 277-287.
 - Sagerstahl, B. (1991). *Chernobyl: A Policy Response Study*. Springer Verlag.
 - Sawhney, B. (1970). Potassium and caesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays and Clay Mineralogy*, 18, pp. 47-52.
 - Seaman, J., Meehan, T., & Bertsch, P. (2001). Immobilization of cesium-137 and uranium in contaminated sediments using soil amendments. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1206-1213.
 - Sharma, P., Gardner, L., & Moore, W. B. (1987). Sedimentation and bioturbation in a salt marsh as revealed by ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs and ⁷Be studies. *Limnology and Oceanography*, 32, pp. 313-326.
 - Shaw, G. (2007). *Radioactivity in the terrestrial environment (Vol. 10)*. (Elsevier, Ed.) Oxford, United Kingdom: Elsevier.
 - Simpson, H., Olsen, C., Trier, R., & Willimas, S. (1996). Man-made radionuclides and sedimentation in the Hudson River estuary. *Science*, 194, pp. 179-183.
 - Staunton, S., & Roubad, M. (1997). Adsorption of ¹³⁷Cs on Montmorillonite and Illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals*, 45 (2), 251-260.

- Staunton, S., Dumat, C., & Zsolnay, A. (2002). Possible role of organic matter in radiocesium adsorption in soils. (Elsevier, Ed.) *Journal of Environmental Radioactivity*, 58, 163-173.
- Strode, S., Ott, L., Pawson, S., & Bowyer, T. (2012). Emission and transport of cesium-137 from boreal biomass burning in the summer of 2010. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 117 (D9).
- Ueda, S., Hasegawa, H., Kakiuchi, H., Akata, N., Ohtsuka, Y., & Hisamatsu, S. (2013). Fluvial discharges of radiocaesium from watersheds contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, Japan. (Elsevier, Ed.) *Journal of Environmental Radioactivity*, 118, 96-104.
- UNSCEAR. (2012). Report 2012. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- Van Loon, L., Baeyens, B., & Bradbury, M. (2009). The sorption behaviour of caesium on opalinus clay: a comparison between intact and crushed material. *Geochemistry*, 24, 999-1004.
- Washington State Department of Health. (2003). Cesium-137. Fact Sheet, Division of Environmental Health, Office of Radiation Protection, Washington.
- Zachara, J., Smith, S., Liu, C., McKinley, J. S., & Gassman, P. (2002). Sorption of Cs⁺ to Micaceous Subsurface Sediments from the Hanford Site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (2), 193-211.